

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-234200  
(P2000-234200A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000. 8. 29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 2 5 D 11/36

識別記号  
3 0 1

F I  
C 2 5 D 11/36

テーマコード (参考)  
A  
3 0 1

審査請求 有 請求項の数40 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願平11-359490  
(22) 出願日 平成11年12月17日 (1999. 12. 17)  
(31) 優先権主張番号 特願平10-359254  
(32) 優先日 平成10年12月17日 (1998. 12. 17)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

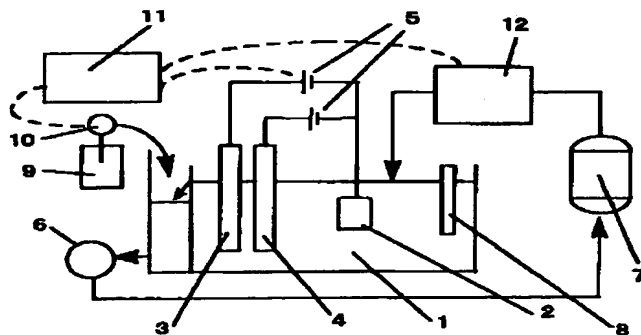
(71) 出願人 000004260  
株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
(72) 発明者 松田 茂樹  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(72) 発明者 西谷 伸  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(74) 代理人 100096998  
弁理士 碓氷 裕彦

(54) 【発明の名称】 電解リン酸塩化成処理方法及び鉄鋼表面に形成される複合皮膜

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、電解処理に適したリン酸塩化成処理技術を提供するものである。

【解決手段】 上記課題を解決するために、リン酸イオンと、硝酸イオンと、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンと、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上である金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴であって、この処理浴中には、前記皮膜の成分以外の金属イオンを0~400ppmとし、かつ皮膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有しないようにすることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンと、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、電解処理することにより、前記被処理物表面に前記リン酸塩と、前記リン酸塩を形成しない金属とを少なくとも含む皮膜を形成する方法であって、

前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 400\text{ppm}$ 有し、かつ皮膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有せず、

前記被処理物は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料と、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属材料との間で電解処理される、

事を特徴とする電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項2】 前記リン酸塩化成処理浴は、前記リン酸塩を少なくとも含む皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 100\text{ppm}$ 含むことを特徴とする請求項1記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項3】 前記リン酸塩化成処理浴は、前記硝酸イオン濃度が $6\text{g/l}\sim 140\text{g/l}$ 、前記リン酸イオン及びリン酸の濃度が $0.5\text{g/l}\sim 60\text{g/l}$ 、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンの濃度が $0.5\text{g/l}\sim 70\text{g/l}$ 、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンの濃度が $0\text{g/l}\sim 40\text{g/l}$ よりなることを特徴とする請求項1記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項4】 前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないことを特徴とする請求項3記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項5】 前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸は、硝酸よりなることを特徴とする請求項4記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項6】 前記リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンは、亜鉛、鉄、マンガ及びカルシウムの少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項1記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項7】 リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンは、ニッケル及び銅の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項8】 リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、電解処理することにより、前記被処理物表面にリン酸塩を少なくとも含む皮膜を形成する方法であって、

前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 400\text{ppm}$ 有し、かつ皮膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有せず、

前記被処理物は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料との間で電解処理される、

事を特徴とする電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項9】 前記リン酸塩化成処理浴は、前記リン酸塩を少なくとも含む皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 100\text{ppm}$ 含むことを特徴とする請求項8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項10】 前記リン酸塩化成処理浴は、前記硝酸イオン濃度が $6\text{g/l}\sim 140\text{g/l}$ 、前記リン酸イオン及びリン酸の濃度が $0.5\text{g/l}\sim 60\text{g/l}$ 、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンの濃度が $0.5\text{g/l}\sim 70\text{g/l}$ 、よりなることを特徴とする請求項8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項11】 前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないことを特徴とする請求項8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項12】 前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸は、硝酸よりなることを特徴とする請求項11記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項13】 前記リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンは、亜鉛、鉄、マンガ及びカルシウムの少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項14】 前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理をする事を特徴とする請求項1又は8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項15】 前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陰極として電解処理をする事を特徴とする請求項1又は8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項16】 前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理を行なった後、被処理物を

陰極として電解処理を行なう事の特徴とする請求項1又は8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項17】 前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理と、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理の少なくとも一方から構成される事の特徴とする請求項1又は8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項18】 前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理を行なった後に、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理を行なうことを1サイクルとし、このサイクルを少なくとも1回行なう事の特徴とする請求項1記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項19】 前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理を行なう電解槽と、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理を行なう電解槽とを分離して、電解処理を行なうことを特徴とする請求項1記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項20】 前記リン酸塩化成処理浴中に溶解している金属が還元され析出する金属と同一の金属材料は、ニッケル及び銅の少なくとも1種であることを特徴とする請求項17乃至19のいずれか1項記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項21】 前記リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料は、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも1種であることを特徴とする請求項17乃至19のいずれか1項記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項22】 前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に5V以下の電圧を印加する事の特徴とする請求項1又は8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項23】 前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰

極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に、前記陰極が実質的に溶解しない程度の電圧を印加する事の特徴とする請求項1又は8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項24】 前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、前記リン酸塩化成処理浴の液体としてのエネルギー状態を熱力学的に安定にするとともに、その後、再び前記浴槽内に戻すことを特徴とする請求項1又は8記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項25】 前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、成膜反応過程にてリン酸塩化成処理浴中に析出した固形分を除去した後、再び前記浴槽内に戻すことを特徴とする請求項24記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項26】 前記リン酸塩化成処理浴の成分を補給するに際しては、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、該取り出した浴に対し、前記リン酸塩化成処理浴を構成する成分の内、少なくとも1成分における濃度よりも高い濃度の処理浴成分を含む補給液を投入することを特徴とする請求項24記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項27】 被処理物を陰極として電解処理する電解リン酸塩化成皮膜方法であって、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属が、リン酸塩化成処理浴に対して溶解し、陽イオンとなった状態から、電解処理により還元され前記被処理物の表面に析出する反応と、リン酸塩化成処理浴中で、リン酸塩化成処理浴中でリン酸イオンと錯体化する金属イオンが、リン酸イオンの脱水素反応に対応して、リン酸塩結晶として析出する反応とから構成される事の特徴とする電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項28】 リン酸イオンと錯体化する金属イオンは、Fe、Zn、Mn、Ca及びMgの少なくとも1種であることを特徴とする請求項27記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項29】 リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は、 $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位）以上である金属は、Ni、Cu、Fe及びZnの少なくとも1種であることを特徴とする請求項27記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項30】 電解処理を行なっている時の処理浴組成が、リン酸イオンと錯体化する金属イオンの濃度（g/l）／リン酸イオンとリン酸の濃度（g/l）の比率が0.1以上である事の特徴とする請求項1、8及び27の少なくとも1項記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項31】 前記被処理物を陰極として電解処理す

る電解リン酸塩化成皮膜方法であって、前記電解処理開始時には、陽極と陰極を形成する前記金属材料間に印加する電圧を変動させることを特徴とする請求項1、8、27の少なくとも1項記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項32】 前記電解処理開始時における印加電圧の変動はパルス状であることを特徴とする請求項31記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項33】 鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、皮膜を構成する前記金属とリン酸塩化合物が、皮膜全体に分散している事を特徴とする複合皮膜。

【請求項34】 鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、皮膜の最表面には、少なくともリン酸塩を形成しない金属が存在する事を特徴とする複合皮膜。

【請求項35】 鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、前記皮膜は、X線回折分析で、リン酸塩の不可避免的なピーク以外のピークを示さない事を特徴とする複合皮膜。

【請求項36】 鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、リン酸塩を形成しない金属の原子数が、リン酸塩結晶を構成するリンの原子数の0.25以上有する事を特徴とする複合皮膜。

【請求項37】 前記リン酸塩を形成しない金属は、Ni、Cu、Fe及びZnの少なくとも1種であることを特徴とする請求項33乃至36の少なくとも1項記載の複合皮膜。

【請求項38】 リン酸塩化合物を形成する金属は、Fe、Zn、Mn、Ca及びMgの少なくとも1種であることを特徴とする請求項33乃至36の少なくとも1項記載の複合皮膜。

【請求項39】 前記鉄鋼は、鉄鋼の全体を100重量%とした時に、鉄(Fe)が、95重量%以上含有されていることを特徴とする請求項33乃至36の少なくとも1項記載の複合皮膜。

【請求項40】 前記X線回折分析は、ESCA又はEDXにて分析されていることを特徴とする請求項35記載の複合皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リン酸塩化成方法を電解にて行なう方法及び鉄鋼表面に形成される複合皮膜に関するものである。

【0002】

【従来技術】特再平5-822481号公報には、基本的にスラッジを含まない、リン酸イオン、窒素を含むオキソ酸イオン及び皮膜成分金属イオンよりなるリン酸塩化成処理浴を電解処理する事が記載されている。そし

て、この処理浴は、PH2~4、温度40℃以下でスラッジ生成させないように維持することを特徴としている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、しかし、特再平5-822481号公報のリン酸塩化成処理浴は、PHを調整したり、促進剤として、成膜成分とは関係のない水酸化ナトリウムや亜硝酸ナトリウムを使用している。

10 【0004】そのため、電解リン酸塩化成方法として、効率よく皮膜を形成していたとはいえない。

【0005】そこで、本発明は、上記問題点を鑑みためのものであり、効率よく皮膜を形成することのできるリン酸塩化成処理方法およびこの方法により得られる複合皮膜を提供するものである。

【0006】

【手段】はじめに、本発明の電解リン酸塩化成処理方法を説明する前に、水溶液を用いた表面処理技術の中で、「電解処理」と「無電解処理」との違いを、説明する。

20 【0007】その違いは、現在広く利用されている湿式表面処理技術である「めっき」の内容を考察する事で明確にする事ができる。

【0008】即ち、「めっき」は、「電解」と「無電解」の方法があり、ともに既に実用化されている。しかし、「電解」と「無電解」では、処理浴の構成等内容が異なっている。

【0009】詳細には、「電気めっき」においては、溶液内成分は反応しない。また、反応のエネルギー源として、外部電源を利用した電気化学反応である。尚、「電気めっき」処理中では、化学的に電解反応を促進する為の薬品(還元剤)は用いない。

【0010】それに対して、無電解めっきにおいては、溶液内成分が反応する。また、反応のエネルギー源として、外部電源を利用せず、電気化学反応は、溶液内の金属イオンの還元反応(カソード反応)と溶液に添加する還元剤(水溶液の解離度の小さい化学物質)の酸化反応(アノード反応)との間で形成される電気化学エネルギー(化学反応的に電位差を形成するエネルギー)を利用している。

40 【0011】「めっき」は、金属イオン(陽イオン)の還元反応で金属皮膜を形成し、リン酸塩化成処理は、リン酸イオン(陰イオン)の酸化(脱水素)反応でリン酸塩皮膜を形成する。

【0012】本発明者は、「めっき」にて、電解処理と無電解処理が可能ならば、同じ湿式表面処理であるリン酸塩化成処理でも、従来の無電解リン酸塩化成処理に加えて、電解処理の実用化が可能であると考え本発明に至った。

【0013】本発明の考え方を以下の手順で説明する。

50 ①既存の表面処理技術から、既存の湿式電解表面処理技

術と電解リン酸塩化成処理技術の内容を比較検討し、電解リン酸塩化成処理技術の検討すべき項目を明確にした。

②その検討項目の中における好ましい電解リン酸塩化成処理反応状態を検討し好ましい処理条件を見出した。

【0014】考案した電解リン酸塩化成処理方法から形成される皮膜について検討した。

【0015】〔既存の表面処理技術〕はじめに、本発明内容を説明する前に、従来の表面処理技術について説明し、この従来の表面処理技術と得ようとする電解リン酸塩化成処理技術とを対応させることにより、本発明の電解リン酸塩化成処理方法の技術を究明した。

【0016】現在、実用的に確立されている表面処理技術は、本発明の技術を含めて、以下のように分類される。

【0017】そもそも、表面処理技術は、はじめに、「乾式表面処理」と「湿式表面処理」に分類される。この「湿式表面処理」の表面処理技術は、さらに、「無電解処理」と「電解処理」に分類される。ここで、「無電解処理」による表面処理としては、具体的に、「無電解めっき」や「無電解リン酸塩化成処理」がある。また、「電解処理」による表面処理としては、具体的に、「電気めっき」、「陽極酸化」、「電着塗装」があり、本発明の「電解リン酸塩化成処理」は、「電気めっき等」の分類に属す。

【0018】〔湿式表面処理（反応エネルギーの考

\* 湿式電解処理の分類

(○:反応する ×:反応しない)

		対極	溶液	ワーク (被処理物)	印加電圧レベル
既存技術	電気めっき	○	×	×	10V以上
	陽極酸化 (アルミ材)	×	○	○	数10V以上
	電着塗装	×	○	×	100V以上
	電解リン酸塩化成処理	○	○	○	1~60V

【0026】表1の内容を説明する。

【0027】「電気めっき」は、陽極（対極）としためっき皮膜成分（例えば、亜鉛めっきの場合には亜鉛電極）が電圧・電流印加により溶解し、溶液内を錯体状態で通過し、陰極で析出する。故に、反応するのは対極成分が溶解するだけである。被処理物は、陰極であり、電解槽内で溶解等の反応をすることはない。

【0028】「陽極酸化」は、処理浴中で陽極としたアルミ材が溶解し、その際電圧上昇に伴って溶媒(水)及び溶質イオン（陰イオン）が分解し、それに伴って生成する酸素イオン（ $O^{2-}$ ）と溶解したアルミニウムが化合しアルミニウム酸化物（ $Al_2O_3$ ）の皮膜がアルミ材表面に形成されるものである。そして、対極（陰極）は、電解にて溶解（反応）しない材質のものを採用する。

【0029】「電着塗装」は、水に分散したコロイド状の※50

\* 察〕湿式表面処理は、上述のごとく、「無電解処理」と「電解処理」2つに分類される。

【0019】「無電解処理」と「電解処理」の違いは、反応推進エネルギーの違いである。

【0020】「無電解処理」は、還元剤（めっき）、酸化剤（リン酸塩化成処理）等の、処理浴に添加する薬品の化学エネルギーに依存している。それに対し、「電解処理」は外部電源の電気エネルギーに依存している。

【0021】そのため、「めっき」では、「無電解めっき」と「電解めっき」の浴は基本的に違っており、「無電解めっき」浴を電解処理する事はない。

【0022】その考えをリン酸塩化成処理方法に適用すれば、リン酸塩化成処理方法も「無電解処理浴」と「電解処理浴」との時の処理方法は、基本的に異なる内容とすべきである。

【0023】〔湿式表面処理における電解処理〕電解処理の概要図を図1に示す。電解処理は、外部電源を使用し、電解槽の中に、対極、溶液及び被処理物の大きく分けて3つの構成要件から構成される。

【0024】この3つの構成要件は、湿式電解処理の種類により、電解処理反応に関与する状況が異なる。その概要を表1に示す。

【0025】

【表1】

※有機物及び無機物に電圧を印加し、コロイド状物質を電気泳動・析出等の電解作用させて、電極（被処理物）表面に析出させ、固形化（塗装膜）するものである。すなわち、「電着塗装」は、溶液内成分を電解反応させるものであり、電圧印加により反応するのは、溶媒の水と、水に分散しているコロイド状の含有物のみである。そして、電極（対極と被処理物）が溶解する等、反応する事はない。

【0030】また、「電着塗装」は、溶液状態を一定の状態（範囲）に維持している事が重要である。

【0031】溶液内成分が、凝集、分解等により変化（反応）し、溶液状態を制御できなくなれば、有効な電着塗装膜を形成する事は、不可である。その為、電着塗装浴は、常時、所定温度に維持され、精密ろ過（ウルトラフィルトレーション）されている。且つ、前工程から

の不要イオン（Naイオン等）の混入を防止するため、電解される前の被処理物は、純水で洗浄された後、電解槽に投入される様に、処置されているそれに対して、本発明の「電解リン酸塩化成処理」は、上記の3つと全く異なり、「対極」「溶液」「被処理物」の3つの構成要素が全て溶解及び反応する。そして、従来この「電解リン酸塩化成処理」の実用化を困難にしていたのは、この違いを認識し、その違いに対応する技術を開発できなかった\*

\*た為である。

【0032】[電解リン酸塩化成処理の検討項目]表2において、既存の、各種電解処理浴及びリン酸塩化成処理浴の内容を検討し、そこから本発明における「電解リン酸塩化成処理」の検討すべき項目を明確化する。

【0033】

【表2】

電解処理浴の性質の比較

	電解処理	検討項目					
		皮膜となる 溶液成分の 反応有・無	浴の電解質 的傾向	浴の PH制御	不要イ オンの 存在 可・否	反応促 進剤の 有・無	無機・有機 の区別
既存 電解 処理	電気めっき	無	中 (鉛体)	無	可 (Na <sup>+</sup> )	無	無機イオン の反応
	陽極酸化 (アルミ材)	有 (但し溶解)	大 (強電解質浴)	有り	否	無	無機イオン の反応
	電着塗装	有り	小 (非電解質浴)	有り	否	無	有機物の 反応
リン 酸 塩 化 成 理	従来の電解リン酸 塩化成処理 (従来)	有り	小 (促進剤添加)	有り	可 (Na <sup>+</sup> )	有り	無機イオン の反応
	無電解リン酸塩化 成処理 (参考)	有り	小 (弱電解質浴)	有り	可 (Na <sup>+</sup> )	有り	無機イオン の反応
	電解リン酸塩化成 処理 (本発明)	有り	中 (鉛体)	有り	否	無	無機イオン の反応

【0034】既存の電解処理である、「電気めっき」「陽極酸化」「電着塗装」に共通する電解処理反応制御に関する検討項目は、皮膜形成反応を電解槽内の被電解物表面でのみ行い、それ以外の電解槽内で行わないような処置をしている事である。すなわち、皮膜形成反応と同様の反応を、被電解物表面以外の電解槽内で100%防止する事は不可であるが、被電解物表面での皮膜形成が、実用的に可能となるような処置が取られている事である。

【0035】その観点から、個々の電解処理における各検討項目に対して説明する。

【0036】①「電気めっき」は、めっきする金属を陽極で溶解させ、陰極で析出させるものであるが、電解槽内で溶解した金属イオン同士が結合するのを防止している。その結合防止の手段として、鉛体を利用している。

【0037】「電気めっき」の処理浴は、金属塩の鉛体浴である。その理由は、めっき金属を電極（陽極）から溶解し、陰極に析出する過程で、溶液内で金属イオンが結合し析出（溶質成分の溶液内反応）するのを防ぐためである。鉛体としては、シアン（CN）鉛体が有名であ※50

※る。電気めっき浴は、通常透明でなく、そして、Naイオン等の皮膜形成に関与しないイオンを含む事もあるが、処理浴内で鉛体が分解することのないように処置をしている。その処置により、金属イオンのみを陰極表面に析出させ、めっき皮膜とする事が、可能となる。（Naイオン等は析出電位が、めっき金属イオンと異なる事から、陰極に析出しない。その事は、電気化学的に原理に合致する。）

②「陽極酸化」は、被処理物を陽極とし、不溶性電極を陰極として、電解処理する。その際、皮膜形成反応に不要なイオンが関与すると、素材（例えばアルミニウム）の溶解反応、酸化（皮膜形成）反応ともに、影響される事になる。これは、溶解したアルミニウムイオンは、処理浴中で非常に活性なためである。陽極酸化膜は、溶解したアルミニウムイオンを、溶媒である水の分解で生じる酸素イオン（O<sup>2-</sup>）と反応させて形成する。溶解したアルミニウムイオンを、他のイオンと反応させないために、処理浴内への不純物イオンの混入は厳しく制限されている。

【0038】③「電着塗装」は、溶液内成分を電極表面

で、電解反応させ塗膜を形成する。電圧印加により反応するのは、溶媒の水と、水に分散しているコロイド状の有機物のみである。そして、電極（対極と被処理物）が、溶解する等反応する事はない。

【0039】電着塗装浴は、溶液状態を良好な塗装膜を形成できる所定の状態（範囲）に維持している事が重要である。溶液内成分が、凝集、分解等により変化（反応）し、溶液状態を制御できなくなれば、有効な電着塗装膜を形成する事は、不可である。故に、電着塗装浴は、浴に分散するコロイド成分の自己凝集を防止し、分散状態を維持する為、常時、一定温度に維持され、且つ、精密ろ過（ウルトラフィルトレーション）されている。

【0040】又、電着塗装浴は、妨害イオン（例えば、Naイオン等）の混入は厳しく制限されており、純水に近い状態に維持されている。これは、妨害イオンが存在すると、妨害イオンが、電極表面での析出反応を妨害するからである。

【0041】以上の、従来の電解処理から得られる技術的知見は下記にまとめる事ができる。

【0042】電解処理では、皮膜形成に関与する溶液内成分を、電極表面（界面）以外では反応させない事が必要であり、そのために、下記の処置が必要であることを見出した。

【0043】i：不純物の混入防止（陽極酸化、電着塗装）

ii：常時ろ過、循環及び温度の維持等による溶液内成分の自己凝集の防止（電着塗装）

iii：錯体の利用（電気めっき）

本発明における「電解リン酸塩化成処理方法」の実用化は、上記の技術的知見を反映させて行うことができると考える。上記の結論である「電解処理では、皮膜形成に関与する溶液内成分を、電極表面以外では反応させない事」は、全ての電解表面処理に共通する概念である。しかし、その為の具体的な手段は、個々の処理により異なる。

【0044】従来において、本発明の課題としている、効率的な電解リン酸塩化成処理方法の実用化ができなかったのは、皮膜形成に関与する溶液内成分を、電極表面以外では反応させない為の具体的手段を見出せなかった為である。

【0045】[本発明の電解リン酸塩化成処理方法] 本発明の「電解リン酸塩化成処理」は、電解を行っても、皮膜形成に関与する溶液内成分を、電極表面以外では実質的に反応させない事を具体化する事で可能となる。

【0046】そのために本発明では、請求項1としては、リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンと、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水の

アノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、電解処理することにより、前記被処理物表面に前記リン酸塩と、前記リン酸塩を形成しない金属とを少なくとも含む皮膜を形成する方法であって、前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 400\text{ppm}$ 有し、かつ皮膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有せず、前記被処理物は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料と、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属材料との間で電解処理される電解リン酸塩化成処理方法を提供することを特徴とする。

【0047】特に、本発明においては、リン酸塩化成処理浴中に、前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 400\text{ppm}$ にし、かつ皮膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有しないようにすることにより、浴中における皮膜形成以外の反応を極力おさえ、さらに、促進剤等が添加されないことにより、被処理物表面での成膜反応をスムーズに効率よく行なわせることができるのである。

【0048】特に、本発明においては、前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 400\text{ppm}$ とし、かつ皮膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有しないようにしたので、浴中からのリン酸塩の析出を主とすることなしで、成膜反応を行なうことができ、そのため、前記被処理物表面に前記リン酸塩と、前記リン酸塩を形成しない金属とを少なくとも含む皮膜を初めて得ることができる。

【0049】また、請求項2においては、前記リン酸塩化成処理浴は、前記リン酸塩を少なくとも含む皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 100\text{ppm}$ 含むことが、効率よく皮膜形成を行なわせることに好ましい。

【0050】請求項3においては、具体的な前記リン酸塩化成処理浴の組成として、前記硝酸イオン濃度が $6\text{g/l}\sim 140\text{g/l}$ 、前記リン酸イオン濃度及びリン酸が $0.5\text{g/l}\sim 60\text{g/l}$ 、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンの濃度が $0.5\text{g/l}\sim 70\text{g/l}$ 、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンの濃度が $0\text{g/l}\sim 40\text{g/l}$ よりなることが好ましい。

【0051】請求項4においては、前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないことが好ましい。

【0052】ここで、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸とは、例えば、硝酸である。

【0053】もし、処理浴中に、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸が添加された場合には、処理浴中において、リン酸塩の被処理物表面における皮膜形成反応を阻害してしまい、効率的な反応を行なうことができない。

【0054】請求項6において、前記リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンは、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも1種よりなることが好ましい。

【0055】請求項7において、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンは、ニッケル及び銅の少なくとも1種であることが好ましい。

【0056】請求項8において、リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、電解処理することにより、前記被処理物表面にリン酸塩を少なくとも含む皮膜を形成する方法であって、前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 400\text{ppm}$ 有し、かつ皮膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有せず、前記被処理物は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料との間で電解処理される電解リン酸塩化成処理方法を提供する。

【0057】この方法を採用した場合には、得られる皮膜は、リン酸塩を主とする化成皮膜ではあるが、前記リン酸塩化成処理浴中には、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 400\text{ppm}$ 程度とし、かつ皮膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有しないようにしているので、リン酸塩化成処理における成膜反応を、効率よく行なわしめることができる。

【0058】請求項9において、前記リン酸塩化成処理浴は、前記リン酸塩を少なくとも含む皮膜の成分以外の金属イオンを $0\sim 100\text{ppm}$ 程度とすることがさらに好ましい。

【0059】請求項10において、前記リン酸塩化成処理浴は、前記硝酸イオン濃度が $6\text{g/l}\sim 140\text{g/l}$ 、前記リン酸イオン及びリン酸の濃度が $0.5\text{g/l}\sim 60\text{g/l}$ 、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンの濃度が $0.5\text{g/l}\sim 70\text{g/l}$ 、よりなることが好ましい。

【0060】請求項11においては、前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないことが好ましい。

【0061】この時、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸は、例えば、硝酸である。

【0062】前記リン酸塩化成処理浴に、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないようにすることにより、上述と同等の理由により、効率よく皮膜形成を行なうことができる。

【0063】尚、前記リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンは、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも1種よりなることが好ましい。

【0064】請求項14において、前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理をしてもよい。

【0065】請求項15において、前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陰極として電解処理をしてもよい。

【0066】請求項16において、前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理を行なった後、被処理物を陰極として電解処理を行なう事が好ましい。

【0067】このような電解処理を行なうことにより、被処理物の表面をエッチングにより、新規表面を露出させた後に、被処理物表面における皮膜形成反応を行なうことができる。そのため、被処理物表面に対して、密着性の向上された皮膜とすることができ。

【0068】請求項17において、前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理と、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理の少なくとも一方から構成される電解リン酸塩化成処理方法が好ましい。

【0069】このような処理方法を採用することにより、皮膜を形成する前記リン酸塩と前記リン酸塩を形成しない金属の成分割合を適宜調整することができ、しいては、所望の特性を有した成膜を被処理物表面に形成することができる。

【0070】請求項18において、前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理を行なった後に、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理を行なうことを1サイクルとし、このサイクルを少なくとも1回行なう電解リン酸塩化成処理方法が好ましい。



【0071】このような処理方法を採用することによって、上述のような所望の特性を有した成膜を厚く形成することができる。

【0072】請求項19において、前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理を行なう電解槽と、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理を行なう電解槽とを分離して、電解処理を行なうこと電解リン酸塩化成処理方法が好ましい。

【0073】このような処理方法を採用することによって、電解槽を別々に設けることにより、それぞれの成分析出の反応を単独にて制御することができ、所望の特性を有した皮膜をさらに容易に形成することができる。

【0074】尚、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解している金属が還元され析出する金属と同一の金属材料は、ニッケル及び銅の少なくとも1種であることが好ましい。

【0075】前記リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料は、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも1種であることが好ましい。

【0076】請求項22において、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に5V以下の電圧を印加する事が好ましい。

【0077】又、請求項23において、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に、前記陰極が実質的に溶解しない程度の電圧を印加する事が好ましい。

【0078】このように、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合の処置を施すことによって、被処理物の処理をしていない時における、金属材料の溶解を抑制することができる。

【0079】請求項24によれば、前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、前記リン酸塩化成処理浴の液体としてのエネルギー状態を熱力学的に安定にするとともに、その後、再び前記浴槽内に戻すことが好ましい。

【0080】また、請求項25によれば、前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、成膜反応過程にてリン酸塩化成処理中に析出した固形分を除去した後、再び前記浴槽内に戻すことが好ましい。

【0081】このような方法を採用することにより、例えば、電解反応により、被処理物表面以外で、不可避免的に生成した反応物（スラッジ）及び硝酸イオンの還元により生成する窒素酸化物（ $\text{NO}_2$ 等）を処理浴中から除去することができる。そのため、処理浴内において、成膜のための反応以外の余分な反応を抑制することができる。

【0082】請求項26によれば、前記リン酸塩化成処理浴の成分を補給するに際しては、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、該取り出した浴に対し、前記リン酸塩化成処理浴を構成する成分の内、少なくとも1成分における濃度よりも高い濃度の処理浴成分を含む補給液を投入することが好ましい。

【0083】この方法によれば、容易に、処理浴の補給を行なうことができる。

【0084】請求項27によれば、被処理物を陰極として電解処理する電解リン酸塩化成皮膜方法であって、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属が、リン酸塩化成処理浴に溶解しており、陽イオンとなった状態から、電解処理により還元され前記被処理物の表面に析出する反応と、リン酸塩化成処理浴中で、リン酸塩化成処理浴中でリン酸イオンと錯体化する金属イオンが、リン酸イオンの脱水素反応に対応して、リン酸塩結晶として析出する反応とから構成される電解リン酸塩化成処理方法を提供する。

【0085】この処理方法によれば、処理浴内において、2つの異なる反応を同時に行なわせしめているので、被処理物表面に所望の複合皮膜を形成することができる。

【0086】尚、リン酸イオンと錯体化する金属イオンは、Fe、Zn、Mn、Ca及びMgの少なくとも1種であることが好ましい。

【0087】また、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は、 $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位）以上である金属は、Ni、Cu、Fe及びZnの少なくとも1種であることが好ましい。

【0088】請求項30によれば、電解処理を行なっている時の処理浴組成が、リン酸イオンと錯体化する金属イオン（ $\text{g/l}$ ）／（リン酸イオン及びリン酸の濃度（ $\text{g/l}$ ））の比率が0.1以上である事が好ましい。

【0089】リン酸イオンと錯体化する金属イオンの濃度（ $\text{g/l}$ ）／（リン酸イオン及びリン酸の濃度（ $\text{g/l}$ ））の比率を0.1以上、より好ましくは、0.25以上とすることにより、処理浴中において、リン酸（ $\text{H}_2\text{PO}_4$ ）をリン酸イオン（ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ）として、存在させることができ、陰極表面でのリン酸イオンの酸化反応

を制御することができる。また、それは、処理浴中に存在するリン酸を制御することである。

【0090】請求項31によれば、前記被処理物を陰極として電解処理する電解リン酸塩化成皮膜方法の時、前記電解処理開始時には、陽極と陰極を形成する前記金属材料間に印加する電圧を変動させることが好ましい。

【0091】さらに、前記電解処理開始時における印加電圧の変動はパルス状であることが好ましい。

【0092】この方法を採用することにより、被処理物表面に皮膜が形成される初期段階において、被処理物のある特定の個所のみに皮膜が形成され始めたとしても、電解処理電圧が変化するたびに、皮膜形成個所を強制的に変えることができる。そのため、被処理物表面に均一に皮膜を形成することができる。

【0093】請求項33によれば、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、皮膜を構成する前記金属とリン酸塩化合物が、皮膜全体に分散している複合皮膜を提供する。

【0094】また、請求項34によれば、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、皮膜の最表面には、少なくともリン酸塩を形成しない金属が存在する複合皮膜を提供する。

【0095】さらに、請求項35によれば、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、前記皮膜は、X線回折分析で、リン酸塩の不可避的なピーク以外のピークを示さない複合皮膜を提供する。

【0096】請求項36によれば、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、リン酸塩を形成しない金属の原子数が、リン酸塩結晶を構成するリンの原子数の0.25以上有する複合皮膜を提供する。

【0097】尚、前記リン酸塩を形成しない金属は、Ni、Cu、Fe及びZnの少なくとも1種であることが好ましい。

【0098】また、リン酸塩化合物を形成する金属は、Fe、Zn、Mn、Ca及びMgの少なくとも1種であることが好ましい。

【0099】請求項40によれば、前記鉄鋼は、鉄鋼の全体を100重量%とした時に、鉄(Fe)が、95重量%以上含有されていることが好ましい。

【0100】請求項41によれば、前記X線回折分析は、ESCA又はEDXにて分析することが好ましい。

【0101】次に、上述した、作用効果を従来技術と比較検討しながらさらに詳細に説明する。

【0102】はじめに、従来の電解リン酸塩化成処理方法である特再平5-822481号公報によれば、無電解リン酸塩化成処理と同じ構成のリン酸塩化成処理浴の成分を使用していた。

【0103】即ち、従来の無電解リン酸塩化成処理では、処理浴内成分を反応させて皮膜を形成するために、処理浴は極めて活性であり、分解容易な浴組成となっている。それは、処理浴を活性にしなければ、溶液内反応ができないからである。そして、処理浴を活性にするため、すなわち、リン酸を化学的に分解(酸化:脱水素)させるために、従来の無電解リン酸塩化成処理浴は水酸化ナトリウム等により、PH(水素イオン濃度)を所定の範囲に添加する処置が取られたり、反応促進のため酸化促進剤として、亜硝酸イオンを添加していた。これらの薬品が補給される結果、リン酸塩化成処理は、Naイオンを多く含む事になり、この結果、無電解リン酸塩化成処理浴は、リン酸塩皮膜とならない不純物(不要物)を多く含む浴となっている。

【0104】従来の電解リン酸塩化成処理方法は、このような、皮膜成分以外の成分を含むリン酸塩化成処理浴を使用していた。

【0105】そのため、この皮膜成分以外の成分が、被処理物表面に形成すべきリン酸塩化成処理皮膜の形成を阻害させ、効率的な皮膜を被処理分表面に形成させることができなかった。

【0106】それに対して、本発明のリン酸塩化成処理浴は、皮膜成分以外の金属イオンである、例えば、Na等の皮膜形成反応に関与しないイオンをリン酸塩化成処理浴中に400ppm以下、好ましくは100ppm以下とする構成とした。その結果、処理浴の溶液としての安定性は大幅に向上し、スラッジを生成しない構成となっている。さらに、電解処理により、溶液内成分を電極表面でのみ反応させる構成とすることができ、処理浴は、電解処理時に電極表面でのみ反応し、それ以外の時、及び場所では、実質的に反応させないようにすることができた。

【0107】さらに、処理浴中において、電解処理時に電極表面でのみ反応し、それ以外の時、及び場所では、実質的に反応させないようにする手段として、以下の手段を採用することが好ましい。

【0108】即ち、その手段として、前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、前記リン酸塩化成処理浴の液体としてのエネルギー状態を熱力学的に安定にするとともに、その後、再び前記浴槽内に戻すこと、及び、前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、成膜反応過程にて、リン酸塩化成処理中に析出した固形分を除去するためのフィルタを介して、再び前記浴槽内に戻すことが好ましい。

【0109】また、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に5V以下の電圧を印

加する点や、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に、前記陰極が実質的に溶解しないように、電圧を印加する事を行なうことが好ましい。

【0110】さらに、前記リン酸塩化成処理浴の成分を補給するに際しては、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、該取り出した浴に対し、前記リン酸塩化成処理浴を構成する成分の内、少なくとも1成分の濃度よりも高い濃度の処理浴成分を含む補給液を電解槽以外の部分に投入することが好ましい。

【0111】さらにまた、電解処理を行なっている時の処理浴組成が、リン酸イオンと錯体化する金属イオンの濃度(g/l)/(リン酸イオン及びリン酸の濃度(g/l))の比率が0.1以上である事が好ましい。

【0112】上記処置を行なうことによって、リン酸塩化成処理浴中においては、成膜反応に影響を及ぼす固形分を実質的に含有させることがなく、電解処理時に電極表面でのみ反応し、それ以外の時、及び場所では、実質的に反応させないようにすることができる。

【0113】尚、本発明の「電解リン酸塩化成処理方法」と同様に、溶液内成分反応させ塗膜を形成する「電着塗装」は、溶液内成分の凝集、分解を防ぐ事に細心の注意をしているが、溶液が有機物である為、不純物の混入防止と、処理浴を所定の温度に維持し、常時過する事で対応することができる。

【0114】本発明の「電解リン酸塩化成処理方法」は、無機酸溶液での電解であるため、電着塗装の処置に追加して、さらに、上記のような対応を行なうことが好ましい。

【0115】さらに、請求項1及び7の如く、本発明においては、従来のような反応促進剤としてのNa等のような成膜の成分となる金属イオン以外の金属イオンを実質的に含有しないようにしたので、リン酸塩化成処理浴中にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンを錯体として存在させることができる。そのため、処理浴中において、金属イオンを溶液中に溶解させているにもかかわらず、安定に存在させることができ、処理浴中におけるスラッジ等の発生のような現象を抑制させ、被処理物表面のみににおいて、皮膜析出反応を生じせしめることができた。

【0116】このことは、従来の電気めっきにシアン錯体が多く用いられ、このシアン錯体が、溶液中では分解せず、電荷が集中する陰極表面でのみ分解し、金属皮膜として析出することに対応している。

【0117】また、従来の無電解リン酸塩化成処理浴でも、従来から錯体を利用している。すなわち、金属表面にリン酸塩化合物として析出する金属イオン( $\text{Fe}^{3+}$ 、

$\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 等)イオンは、溶液内でリン酸イオンと錯体を形成し溶解している。しかし、従来の無電解リン酸塩化成処理浴で使用した、リン酸イオン錯体は、 $\text{Na}$ イオン等を含み、活性な(不安定な)状態であるので、電解めっきで使用するシアン錯体等と比較して、錯体としての安定性は小さい。従って、無電解でも、容易に分解し、皮膜及びスラッジとなるのであり本発明を何ら用いているわけではない。

【0118】尚、錯体の安定性に関して言えば、シアン錯体は、安定性大であり、無電解処理(無電解めっき)では、錯体を解離(分解)する事はできない。故に、シアン錯体は電解めっきでのみ使用されている。

【0119】リン酸イオン錯体の安定性を大きくすれば、その錯体は容易に分解しないようになる。従来の無電解リン酸塩化成処理浴で使用した、リン酸イオン錯体の安定性が小さいのは、浴のPH調整を行い、(その為 $\text{Na}$ イオン等を添加して)リン酸イオンが解離(酸化分解)し易いようにしているからである。電解リン酸塩化成処理浴では、 $\text{Na}^+$ を添加する浴のPH調整は行わない。故に、リン酸イオン錯体の安定性を大きくすることができる。そして、そのようなリン酸イオン錯体の安定性大の処理浴は、電解無しの時は分解せず皮膜も形成しない。又、電解処理時も、電気めっきのように溶液中では分解せず、電荷が集中する陰極表面でのみ分解し皮膜を形成するため、基本的にスラッジを形成する事はなく、処理浴は、透明な状態を維持する。

【0120】リン酸イオン錯体が安定であり過ぎると、陰極電解での皮膜形成には不適である。故に、リン酸イオン錯体の安定度は適切な範囲に維持する必要がある。

【0121】そのため、本発明においては、電解処理を行なっている時の処理浴組成が、リン酸イオンと錯体化する金属イオン(g/l)/(リン酸イオン及びリン酸の濃度(g/l))の比率が0.1以上である事が好ましい。これにより、錯体の安定度の確保をおこなうことができる。

【0122】[電解リン酸塩化成処理固有の検討]電解リン酸塩化成処理実用化には、不純物の混入防止、浴のろ過等の浄化方法及び錯体に対する言及の外に、電解リン酸塩化成処理固有の特徴に対応する処置が必要である。

【0123】以下説明する。

【0124】本発明の電解リン酸塩化成処理では、前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理を行なった後、被処理物を陰極として電解処理を行なう事が好ましい。

【0125】この場合、陽極として、皮膜形成金属等( $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 等)が使用され、陰極として、被処理物を用いることが好ましい。

【0126】尚、陽極として電解槽に設置される電極材料は、下記の2つの場合がある。

【0127】①電極材料が溶解し、皮膜形成成分となる金属

②電極材料が溶解しない、又は、ほとんど溶解しない不溶性材料

陰極電解処理は、上記電極材料の両方とも用いる場合も\*

\*あるし、また1つの電極材料のみを用いる場合もある。  
その区分の概要を表3にまとめる。

【0128】

【表3】

陰極電解処理の分類

陽極材料の種類	陰極電解電圧	内 容	
①溶解、析出が容易で、皮膜成分となる金属材料	小	リン酸塩化合物を形成する金属	Fe、Zn
		溶液中に溶解した金属イオンが還元され金属元素として析出する金属の中で、容易に溶解、析出可能な金属	Cu
②ほとんど溶解しないか、又は不溶性の材料	大	リン酸塩を形成せず、溶解電圧の高い材料	Ni、その他不溶性材料

【0129】①の溶解し、皮膜形成成分となる金属を陽極とする場合は、外部電源からの作用で陽極材料は、電気化学的に溶解し、溶液中に可溶したイオン状態で存在した後、陰極に析出（固体化）し、皮膜となる。

【0130】②の溶解しない、又は、ほとんど溶解しない不溶性材料を陽極とする場合は、溶液中に溶解している陽イオンを、外部電源を作用させ陰極に析出させる。①と②の使い方は、形成するリン酸塩化成皮膜の性質により使い分ける。

【0131】表3に記載したように、「リン酸塩化合物を形成する金属（例えば、Fe、Zn）」は無電解処理での実績があるように、従来のリン酸塩化成処理浴の条件の中でも、比較的容易に（低い電圧で）溶解、析出する。しかし、「リン酸塩化成処理浴中に溶解した金属イオンが還元され金属元素として析出し固体」となる金属は、従来の無電解リン酸塩化成処理浴の条件の中で、容易に溶解、析出することが可能である金属（例えばCu）もあれば、溶解、析出するのに大きい電圧、電流を必要とする金属（例えばNi）もある。

【0132】そして、溶解、析出に大きい電圧、電流を必要とする金属（例えばNi）を、陽極として、電極からの溶解のみで処理浴に供給し、析出しようとするれば、大きな電圧、電流を必要とする事になる。そのような電解処理は、処理浴全体に相対的に大きな電圧、電流を加える事になる。しかし、そのような（大きな電圧、電流を必要とする事になる）電解処理は、小さい電圧印加で電解処理可能な、リン酸塩化合物を形成する金属（Fe、Zn）の電解に対しては、適切とは言えない。

【0133】本発明者は、この様に、電解リン酸塩化成処理の特徴として、「陰極電解処理」は、基本的に2つの方式があると認識する。そして、必要とする皮膜の性質に対応して、この2つの陰極電解処理方式の違いを認識して、適宜用いるべきであると考え。すなわち、必要とする皮膜に応じて、処理浴の構成、及び陽極に用い

※金属材料を決め、その処理浴・電極材料に対応した電解処理（電圧、電流）を使い分ける事である。

【0134】陰極電解処理が、基本的に2つに区分できるとの認識は、電解リン酸塩化成処理の実用化に対し、異なる2つの対応が必要な事を示唆している。すなわち、「溶解、析出が容易で、皮膜成分となる金属材料」と「ほとんど溶解しないか、又は不溶性の材料」を用いる場合では、異なった対応が必要である。

【0135】表3の「溶解、析出が容易で、皮膜成分となる金属材料（例えばFe、Zn、Cu）」を、陽極として使用する場合、それらの金属は、電圧を印加しなくても（無電解でも）リン酸塩化成処理浴に容易に、処理浴に溶解する。この現象（作用）を放置すれば、これらの金属イオンは、処理を実施しない時でも処理浴に溶解する事になる。その結果、処理浴の状態は、処理不可能な状態に変化してしまう事になる。そのため、その溶解を抑制する手段（工夫）が必要となる。これが第一の対応である。

【0136】その具体的な手段としては、

①電解処理時、金属電極（陽極）の表面積を制御する。

【0137】②電解処理時、金属電極（陽極）の電解電流を制御する。

【0138】③電解休止時、不溶性の電極を陽極とし、容易に溶解する金属（Fe、Zn、Cu）電極を陰極として、陰極とした金属が溶解しない程度の（溶液成分が分解しない程度の）、微電解（休止電解）を行う。この電解を以後、「休止電解」と呼ぶ。

【0139】等の処置を行なうことが好ましい。

【0140】第二の対応は、「ほとんど溶解しないか、又は不溶性の材料」を用いる場合についてである。

【0141】例えば、皮膜成分としては必要であるが、金属を陽極として電解しても、十分な溶解が得られない金属（例えば、Ni）の場合には、皮膜成分に必要な金属イオンを、全て電極からの溶解で得る事は不可であ

る。その場合には、処理浴への金属イオンの供給は、溶解した金属イオンを処理浴に添加し行う事が好ましい。そして、陰極電解処理は、陰極での電解反応（還元・析出）のみを対象とする。この様にすれば、例えばNiを皮膜成分に取り入れる為の電解電圧は、Niを陽極から溶解させて、皮膜とする事を想定した場合に比較し、小さくできる。この様な工夫が電解リン酸塩化成処理の実用化には好ましい。

【0142】[電解リン酸塩化成処理を構成する反応] 本発明は、電解リン酸塩化成処理反応を行う環境を整備した事で、新たな電気化学的リン酸塩化成処理反応を形成する。以下その概要を説明する。

【0143】[電気化学反応の一般的認識] 本発明の電解リン酸塩化成処理反応は、基本的にスラッジを含まない事とする。

【0144】電気化学反応系はアノード反応とカソード反応から構成される。アノード反応は陽極反応であり、酸化反応である。また、カソード反応は陰極反応であり、還元反応である。電気化学反応系では、その電極位は、カソード反応が、アノード反応よりも上位であると定義されている。

【0145】また、陽極がアノード反応すれば、それに対応する溶媒及び陰イオンはカソード反応をする。そして、陽イオンがカソード反応すればそれに対応する溶媒及び陰イオンは、アノード反応することが認識されている。

【0146】電解処理において形成される、電気化学反応系形成の概要を図2に示す。

【0147】電気化学反応系は図2に示す様に、①「溶液内で分離している電極間の反応系」と②「溶液内で分離していない同一電極表面での反応系」の2つに分離される。

【0148】①の「溶液内で分離している電極間の反応系」は、分離している間でアノード・カソード反応系が形成される。その内訳は下記である。

【0149】①-1電極間の陽イオンに関わる電気化学

反応系（陽極でのアノード反応と陰極でのカソード反応）

①-2電極間の陰イオン・溶媒に関わる電気化学反応系（陽極でのカソード反応と陰極でのアノード反応）

②の「溶液内で分離していない同一電極表面での反応系」は、同一電極表面での陽イオンと陰イオン・溶媒間でアノード・カソード反応系が形成される。その内訳は下記である。

【0150】②-1陽極表面での陽イオンのアノード反応と陰イオン・溶媒のカソード反応

②-2陰極表面での陽イオンのカソード反応と陰イオン・溶媒のアノード反応

カソード反応・アノード反応から構成される電気化学反応系は、「無電解処理」「電解処理」を問わず電気化学反応系が形成される場合には形成される。但し、「無電解処理」の電気化学反応系は、同一表面上のカソード反応・アノード反応からのみ構成される。図2では、②-1及び②-2の反応系であり、金属（固体）と溶液（液体）との間で、構成される。

【0151】電気化学反応系は、一対のカソード反応・アノード反応からのみ構成される場合と、複数対のカソード反応・アノード反応から構成される場合がある。リン酸塩化成処理の電気化学反応系は、図2に示すように、複数対のカソード反応・アノード反応から構成される、複雑なものである。そして、複雑である事が、反応系の制御を困難にしている。

【0152】[電解リン酸塩化成処理における電気化学反応系の構成] 電解リン酸塩化成処理の「陰極電解処理」の場合で、皮膜形成金属電極（陽極）としてFe、Zn、Ni、Cuを用いた時、その反応は表4のように層別される。尚、以下の例は、亜鉛イオン、ニッケルイオン、リン酸イオン、及び、硝酸イオン、を含むリン酸塩化成処理浴（リン酸塩化成処理浴）で、鉄（鉄鋼材料）を処理した場合である。

【0153】

【表4】

10

20

30

## 電解リン酸塩化成処理反応の分類 (陰極処理)

	アノード反応	カソード反応
陽極表面	<p>1. 金属電極の溶解(酸化)反応 (Fe, Zn, Ni, Cu等)</p> $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^- (-0.44\text{V}) \quad (1)$ $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^- (-0.23\text{V}) \quad (2)$ $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^- (-0.23\text{V}) \quad (3)$ $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^- (0.52\text{V}) \quad (4)$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^- (0.77\text{V}) \quad (5)$	<p>1. 硝酸イオン系の還元反応 (<math>\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}</math>)</p> $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} (0.94\text{V}) \quad (6)$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} (0.98\text{V}) \quad (7)$ $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} (0.84\text{V}) \quad (8)$ <p>2. 水(希酸)の還元反応</p> $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (1.23\text{V}) \quad (18)$
陰極表面 (被処理物表面)	<p>1. 硝酸イオン系の酸化反応 (<math>\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}</math>)</p> $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad (9)$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \quad (10)$ <p>2. 金属イオンが硝酸イオンと錯合しリン酸塩化する電荷の変化しない結晶化反応 (Zn, Fe, Mn, Cu-イオン等)</p> $2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \quad (11)$ $\text{M}^{x+} (\text{金属イオン}) + n\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{M}(\text{PO}_4)_n \quad (12)$ <p>3. 水(希酸)の酸化反応</p> $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- (-0.83\text{V}) \quad (19)$	<p>1. 電荷の変化を伴う金属イオンの還元反応 (Ni, Cu, (Fe, Zn)等イオンの還元)</p> $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni} (-0.23\text{V}) \quad (13)$ $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu} (0.52\text{V}) \quad (14)$ $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe} (-0.44\text{V}) \quad (15)$ $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} (-0.77\text{V}) \quad (16)$ $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (0.77\text{V}) \quad (17)$ <p>注) 部は皮膜構成成分を示す。</p>

【0154】外部電源を介した電極間の電気化学反応は、前述したように基本的に2つの系統がある。1つは電極間の反応系であり、陽極での皮膜形成金属(電極)の溶解反応(カソード反応)と、陰極(被処理物)表面での溶解した金属イオンの析出反応(カソード反応)である。もう1つの反応系は、同一電極表面での電気化学反応系である。陽極での金属の溶解(酸化)反応と溶液成分(硝酸イオン、及び水)の還元反応と、陰極での溶液成分(リン酸イオン、及び水)の酸化反応と金属イオンの還元反応である。なを、陰極表面でのリン酸イオンの酸化(脱水素)に伴い、リン酸塩錯体を形成する金属(Zn、Fe、Mn等)イオンはリン酸塩として陰極表面に析出する。

【0155】[リン酸塩化成処理反応の電気化学反応-1(無電解処理反応)]無電解リン酸塩化成処理反応は、上表のアノード反応、カソード反応が、陽極・陰極と分極されていなく、同一表面で行われている状況である。

【0156】無電解リン酸塩化成処理が、主に鉄鋼材料をのみ対象としているのは、リン酸塩化成処理浴と処理\* 50

\* 浴の間で、電気化学反応系が無電解でも自発的に形成されるように、環境整備されているからである。

【0157】尚、被処理物が銅(Cu)の時には、塩素イオン( $\text{Cl}^-$ )を添加する。また、被処理物がアルミ材(Al)である場合には、フッ素イオン( $\text{F}^-$ )を添加する。フッ素イオン( $\text{F}^-$ )を添加すると、Alの溶解(酸化)が容易となり、処理浴の中で(無電解でも)リン酸塩化成処理に関する電気化学反応系が形成される。そのため、鉄鋼と同じようにリン酸塩化成皮膜が形成されるようになる。しかし、フッ素イオン( $\text{F}^-$ )は、皮膜に取り込まれるものでなく、また硝酸イオンの様に還元され( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$ )、気化(ガス化)して、溶液から除外される事はない。従って、フッ素イオンが所定濃度を越えた時には、処理浴を新規に作成する事が必要になる。

【0158】無電解リン酸塩化成処理反応は、同一表面で電気化学反応系が形成されるため、皮膜の形成により、素材(被処理物)の溶解は制限される。故に、皮膜を破壊することなく厚くする事はできない。厚い皮膜を得る為に、無理をして反応を続ければ、その反応は素材(被処理物)の溶解を伴う事になるため、粗雑な皮膜と

なる。無電解処理（加熱浴）から形成され、冷鍛プレス加工潤滑下地処理に用いられている厚い皮膜が、粗雑であるのは、そのためである。

【0159】また、無電解リン酸塩化成処理反応は、外部電源を用いない同一表面で電気化学反応系であることから、電荷の変化を伴う金属イオンの還元析出反応は極めて制限される。そのため、Niイオンを含む処理浴であっても、Niの還元析出は極めて僅かしが行えない。

（Niの析出はFeが溶解する皮膜形成の初期の段階のみ可能である。）その為、形成する皮膜は、リン酸塩を主成分とする。この事が、従来の無電解処理をリン酸塩化成処理と呼ぶ根拠になっている。

【0160】〔リン酸塩化成処理反応の電気化学反応－2（陽極電解処理）〕電解リン酸塩化成処理で、陽極電解処理のみで皮膜を形成する場合は、その反応方式は、基本的には無電解処理と同じである。陽極処理の機能は、表4の「金属電極の溶解（酸化）反応」の促進である。「金属電極の溶解（酸化）反応」は、リン酸塩化成処理（皮膜形成）反応系を、開始する最初の反応である。陽極電解処理により、その反応（被処理物の溶解）は容易に、且つ、確実に行われる。その結果、生成するリン酸塩皮膜は、被処理物（素材）との密着性に優れたものになる。しかし、皮膜を厚くする事は、不可である。

【0161】陽極電解処理に続いて陰極電解処理を行い皮膜を形成する場合は、陽極の役割は、金属電極の溶解（酸化）反応及び水の還元反応に限定される。陽極電解処理で、被処理物の溶解を確実にし、その後陰極電解処理で、皮膜の形成をする。

【0162】故に、陽極電解処理のみで、皮膜を形成する場合と、陽極電解処理＋陰極電解処理で皮膜を形成する場合では、処理浴組成は異なる。

【0163】尚、陽極電解処理のみを行う場合は、対局となる陰極は、リン酸塩化成処理浴に溶解しない材料を選定する。故に、陰極はチタン材等化成処理浴に溶解しない材質を用いる。

【0164】〔リン酸塩化成処理反応の電気化学反応－3（陰極処理）〕電解リン酸塩化成処理は、「陽極処理＋陰極処理」の方法が採用される。この場合、陽極処理の機能は、被処理物表面を溶解し、皮膜の密着性を確保する事である。陰極処理は皮膜の形成を行なう。

【0165】尚、陽極処理は、場合により省略することができる。これは、皮膜の密着性を要しない場合、及び電解リン酸塩化成処理浴が、従来の無電解処理浴よりPHが低く、無電解でも素材を溶解する傾向にある場合、素材の溶解反応が無電解でも行われる時である。

【0166】従来の無電解リン酸塩化成処理は、「被処理物の溶解反応」と「皮膜形成に関連する反応」が、同一表面で行われている。しかし、本発明の陰極電解処理は、表3に示した様に陰極となる被処理物の表面では「被処理物の溶解反応」を行わない。そして、被処理物

表面（陰極）では、「皮膜形成に関連する反応」だけがおこなわれる。

【0167】陰極電解処理に関する電気化学反応系は、図2で述べた分類に従えば、3つの反応系がある。

【0168】i電極（陽極－陰極）間の金属イオンの酸化－還元（溶解－析出）反応系（図2の①－1）

ii電極（陽極－陰極）間の陰イオン、溶媒（水）の酸化－還元反応系（図2の①－2、）

10 iii陰極表面での陰イオン・溶媒（水）のアノード反応と金属イオンのカソード反応（図2の②－2及び①－3）

以下順に説明する。

【0169】i電極（陽極－陰極）間の金属イオンの酸化－還元（溶解－析出）反応系（図2の①－1）

20 この電極間反応は、陰極表面カソード反応（金属イオンの還元、析出）と、陽極表面のアノード反応（金属の溶解）から形成される。外部電源を用いた電解反応であり、陰極表面は、カソード反応的に大きな電気化学エネルギーを受けるため、電荷の変化（還元）を伴う析出反応を行なう事ができる。カソード析出反応は、ニッケル、銅、鉄、亜鉛等の金属イオンの、電荷の変化（還元）を伴う析出反応であり、下地金属に対し、電気めっきと同等の作用で結合する。尚、鉄、亜鉛等のリン酸塩を形成皮膜となる金属は、電荷の変化を伴わないリン酸塩として優先的に析出するが、電荷の変化を伴う溶解析出電位が、水のアノード反応電位（－0.83V）以上であり、電荷を変化させ金属として析出することも可能である。

30 【0170】ii電極（陽極－陰極）間の陰イオン、溶媒（水）の酸化－還元反応系（図2の①－2及び①－3）この電極間反応は、陰極表面アノード反応（リン酸イオンの解離、酸化とリン酸塩の生成、及び溶媒（水）の酸化）と、陽極表面のカソード反応（硝酸イオンの還元、及び溶媒（水）の還元）から形成される。この電気化学反応系が形成される事で、生成するリン酸塩結晶は皮膜として電気化学的に陰極表面にしっかりと結合される。

40 【0171】iii陰極表面での陰イオン・溶媒（水）のアノード反応と金属イオンのカソード反応（図2の②－2）

この反応系は、陰極表面での水の酸化反応（（19）式、アノード反応）と、金属イオンの、電荷の変化（還元）を伴うカソード析出反応（（13）、（14）、（15）、（16）式）との間に形成される。この反応系が形成される事で、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位（溶解－析出平衡電位）が、水のアノード反応電位である－0.83V（水素標準電極電位）程度以上の金属の直接析出が可能となる。先に述べたように、電気化学反応系では、その電極電位は、カソード反応が、アノード反応よりも上位である事が定義されている。したがって、こ

の反応系が形成される事により、亜鉛（溶解-析出平衡電位（水素標準電極電位） $= -0.77\text{V}$ ）以上の溶解-析出平衡電位を有する金属イオンの析出が可能である事を保証する。すなわち、■での析出可能金属を確定する。ナトリウムの溶解-析出平衡電位（（水素標準電極電位） $= -2.7\text{V}$ ）、カリウムの溶解-析出平衡電位（（水素標準電極電位） $= -2.9\text{V}$ ）等、溶解-析出平衡電位の低い金属は電解析出不可であり、皮膜成分とならない金属である。故に、それらの金属イオンは、電解処理皮膜形成を妨害することになる。

【0172】尚、Zn、Fe等は理論的には金属として電荷を変化させ析出することは可能である。しかし、Zn、Fe等は、処理浴中でリン酸イオンと錯体を形成して存在するのが一般的である。そして、リン酸塩として析出する方がエネルギー的に容易である。故に、Zn、Fe等は、皮膜にはリン酸塩として優先的に存在する事になる。

【0173】本発明の陰極電解処理では、前記皮膜の成分以外の金属イオンを0~400ppm程度好ましくは0~100ppm以下とするとともに、皮膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有しないようにしたので、リン酸塩を形成しない金属を複合皮膜中に取り込むことができたため、複合皮膜自体が従来の「めっき」の特性に近づけることができた。そのため、形成するリン酸塩化成皮膜が電気化学的に高いエネルギーを授受され、陰極（被処理物）にしっかりと密着・固定することができた。

【0174】本発明では、電極（陽極-陰極）間の金属イオンの酸化-還元（溶解-析出）反応系は、外部電源の接続により継続して形成される。故に、Ni等金属を、全皮膜形成過程で還元→析出させ、分布させる事が可能となる。また、特定の金属のみ含ませる事も可能となり、ある金属を含ませない事も可能となる。すなわち、陰極処理皮膜形成反応の制御が可能となった。

【0175】〔電解リン酸塩化成処理皮膜の特徴〕本発明において、特に、注目すべきは、電荷の変化を伴う金属の析出が、皮膜形成の全期間を通して可能となる事である。これは、「電気めっき」と同じ現象である。

【0176】すなわち、電解リン酸塩皮膜は、「リン酸塩含有複合電気めっき膜」と言う事ができる。すなわち、リン酸塩化成皮膜の最表面で、原子数濃度比が、リン酸塩を形成しない金属（例：Ni）がリン酸塩を形成する元素であるリン（P）の1/4よりも、多く含む皮膜を形成することができた。（表10、実施例1のEDX皮膜分析結果参照、表16、実施例4、実施例5のEDX皮膜分析結果参照）このような皮膜は、リン酸塩の結晶化作用を利用し皮膜を形成した、従来の無電解処理では実現不可能な皮膜である。

【0177】（原子数濃度比  $\text{Ni}/\text{P}=1/4$  は、 $\text{Ni}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  が1/2の存在比である事に対応

する。）

尚、電荷の変化を伴う金属の陰極電解処理をしない事で、無電解処理と同様に、電荷の変化を伴う金属の析出を全く無くすことも可能である。（表12、実施例2のEDX皮膜分析結果参照）さらに、本発明の電解リン酸塩化成処理皮膜のもう一つの特徴は、皮膜をX線回折した時、リン酸塩結晶のピークを持たない皮膜を形成することである。（表16、図16、図17の実施例3参照）これも、皮膜形成が電解処理のため、電荷の変化を伴う金属（例、Ni）の析出が、皮膜形成の全期間を通して可能となる為である。すなわち、リン酸塩結晶の析出を、電荷の変化を伴う金属（例、Ni）の析出に従属させ、リン酸塩結晶を金属成分の中に微細に分散させた結果であると考ええる。実施例3の皮膜はリン（P）、Znを含んでおりリン酸塩を含んだ皮膜であるが、リン酸塩結晶はNi金属と分散し皮膜となっている。それは、皮膜断面方向のEPMA元素分析写真（表17、図20~29）に示されている。この皮膜は、「リン酸塩含有複合電気めっき膜」と言う事ができる。

【0178】以上のように、本発明は、電気化学反応の原則に適した、電解リン酸塩化成処理を開発したのである。

【0179】即ち、リン酸塩化成皮膜を、従来のリン酸塩結晶を主とする皮膜から、リン酸塩と、金属から構成される皮膜をも形成することができリン酸塩化成処理方法を提供することができたことである。

【0180】さらに、本発明にて得られた複合皮膜は、リン酸塩でない金属材料を含有する物とすることができた。

【0181】従って、この新しいリン酸塩化成処理は、電気めっきが金属の種類を問わず適用されると同様に、多くの金属材料に適用できる複合皮膜を得ることが出来るものである。

【0182】

【発明の実施の態様】〔電解リン酸塩化成処理の構成〕電解リン酸塩化成処理は、①装置②処理浴組成③処理浴電気化学的条件④電解方式から構成される。

【0183】はじめに、本件電解リン酸塩化成処理方法に使用する装置について図3を用いて説明する。

【0184】図3は、陰極電解処理時の構成である。

【0185】ここで、1は、本発明のリン酸塩化成処理浴、2は、被処理物、3及び4は、作用電極であり、3は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料よりなる作用電極、4は、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電解分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属材料よりなる作用電極である。

【0186】また、5は、被処理物2と作用電極3、4



との間に電圧を印加する電源、6は、リン酸塩化成処理浴1を有する浴槽中より、リン酸塩化成処理浴1の一部を取り出し、リン酸塩化成処理浴1の液体としてのエネルギー状態を熱力学的に安定にするためのろ過・循環ポンプであり、7は、成膜反応過程にてリン酸塩化成処理浴1中に析出した固形分を除去するろ過機である。

【0187】8は、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合において、使用するリン酸塩化成処理浴1に対して不溶性の材料よりなる休止電解陽電極、9は、リン酸塩化成処理浴1の成分の濃度よりも高い濃度よりなる補給薬品、10は、この補給薬品を処理浴中に投入させるための薬品補給ポンプである。

【0188】11は、処理浴のPHやORP等を測定するセンサ12からの情報に基づいて、補給薬品の投入量や印加電圧等を制御する制御コンピュータである。

【0189】図3において、以下本発明を説明する。

【0190】本発明においては、直流電源を介して、被処理物（被処理物）は、陰極に接続され、リン酸塩皮膜を形成する金属又は浴に不溶である導電性材料から構成される電極（以後、作用電極と称する）は陽極に接続される。尚、陽極電解処理時には、被処理物は陽極に接続され、浴に不溶である導電性材料が、陰極に接続される。

【0191】陽極電解処理の場合は、作用電極（対極）は1種類である。

【0192】陰極電解処理の場合は、作用電極は1種類だけの場合もあるが、複数種類（材料）を電極として使用する事もある。又、電解に使用する直流電源は、作用電極毎に設置するのが望ましい。それは、1つの直流電源から複数の同種類の電極接続した場合、電流の流れやすい場所に配置した電極に多くの電流が流れ、そうでない電極に電流が流れないと言う現象が起きるのを防ぐためである。

【0193】処理槽には、休止電解用電極が設置される。休止電解用電極（陽極）は、浴に不溶な導電性材料を用いる。この電極の役割は、被処理物（被処理物）が処理されない時（電解休止時）、作用電極の溶解を防止する事である。電解休止時には、この不溶な導電性材料を陽極とし、作用電極を陰極として、直流電源に接続される。そして、作用電極が溶解しない程度の微電解をする。この電解を休止電解と言う。この休止電解により、電解休止時に作用電極が浴に溶解するのを防止し、処理浴の分解を防止する。

【0194】循環ポンプは、処理浴をろ過・循環するために使用する。また、生成してしまったスラッジを除去するためろ過機を使用する。電解処理を終了して、被処理物への電流を止めた時、被処理物に蓄積された電荷が処理浴に放出される現象が起きる。その際、皮膜の1部分が、浴に放出される。それらが蓄積されると、スラッジが生成する事になる。それらの現象が継続すると、ス

ラッジが継続して生成される事になる。処理浴のろ過・循環はそれらの現象を抑制する。

【0195】センサー電極槽は、PH電極、ORT電極、EC（電気伝導度）電極、温度計電極等を設置する。処理槽では、電解電流が流れるため、これらの電極を設置する事はできない。故に、別途、設置する。

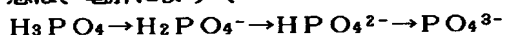
【0196】補給薬品タンク、及び補給ポンプは、薬品を補給するため設置する。尚、薬品は、処理浴のろ過・循環経路で、電解槽と分離した後の部分（槽）に補給するのが望ましい。これは、電解槽は休止中も常時微電解されており、電気化学的に非常に活性であり、その活性な槽に処理浴よりも濃度大であり、活性な薬品を補給すると、薬品成分イオンが浴に溶解する前に反応し、スラッジを形成し易くなるからである。

【0197】制御用コンピュータは電解処理（反応）を適切に行なうため、設置する。

【0198】ここでリン酸の解離度について述べる。本発明の電解リン酸塩化成処理浴は、PHが0.5～5のリン酸塩化成処理浴である。そのリン酸塩化成処理浴が変化する主要因は、処理浴（リン酸塩化成処理浴）の成分であるリン酸（ $H_3PO_4$ ）が解離する事である。すなわち、リン酸（ $H_3PO_4$ ）が分解しリン酸の酸解離指数（ $pK_a$ ）を大きくする事である。酸解離指数（ $pK_a$ ）は、解離定数の逆数の対数値であり、その値が大きいほど酸の解離度が低い事を示す。すなわち、酸としての強さが低い事を示す。

【0199】正リン酸（ $H_3PO_4$ ）の解離度は、 $pK_a = 2.15$ であるが、 $H_3PO_4$ が $H^+$ を解離した状態である $H_2PO_4^-$ の解離度は、 $pK_a = 7.2$ である。この事は、酸としては $H_2PO_4^-$ は、 $H_3PO_4$ より弱い事を示している。

【0200】処理浴は、リン酸イオンを含むが、その状態は、電解により、



と変化（還元）し、最終的にリン酸塩（ $Zn_2Fe(PO_4)_3$ 等）となり、皮膜となる。

【0201】故に、処理浴の $H_3PO_4$ は、常に解離し $H_2PO_4^-$ になるような影響下にある。この事は、処理浴のリン酸の状態が、 $H_3PO_4$ 主体であるか、 $H_2PO_4^-$ 主体であるかによって、処理浴の酸活性度が、大きく異なる事を示している。

【0202】そして、 $H_3PO_4$ を主体する場合には、処理浴の酸活性度は相対的に大きくなり、 $H_3PO_4$ は処理浴中で酸（ $H^+$ ）を消費する方向（リン酸が解離する方向）で、安定化する。すなわち、 $H_3PO_4$ を主体に含む溶液は、酸（ $H^+$ ）を消費するが、その対象は、処理浴に浸漬したFe電極を溶解し、酸（ $H^+$ ）を消費する事になる。そのような作用は、処理浴が分解し、スラッジを生成する事である。

【0203】そのような事から、 $H_3PO_4$ を主体する処

理浴は、酸(H<sup>+</sup>)を多く含む事になり、酸(H<sup>+</sup>)を含む比率が大きいため、処理浴中に溶解する金属イオンの比率が小さくなる。その結果、処理浴中の「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオン/リン酸イオン及びリン酸」の比率は、相対的に小さくなる。

【0204】一方、処理浴がH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>主体である場合には、酸(H<sup>+</sup>)を多く含む代わりに金属イオンを含む事になり、処理浴中に溶解する金属イオンの比率が大きくなる。その結果、処理浴中の「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオン/リン酸イオン及びリン酸」の比率は、相対的に大きくなる。

【0205】このような事は、処理浴のリン酸の解離度は、「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオン/リン酸イオン及びリン酸」の比率を制御する事で可能である事を示している。すなわち、電解処理での処理浴の安定度は、「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオン/リン酸イオン及びリン酸」の比率を制御する事で可能である。

【0206】リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオンに着目するのは、それらの金属イオンは、溶液中でリン酸イオン(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)と錯体を形成し、それによってリン酸イオン(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)が安定化する為である。故に、リン酸塩とならない金属(Ni、Cu等)イオンを溶解させても、リン酸イオン(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)の錯体化にはならず、処理浴の安定化には寄与しない。

【0207】尚、「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオン/リン酸イオン及びリン酸」の比率は、イオンの濃度(g/l)比率で、表示できる。

【0208】実用化を考慮し、量産での流動を想定した場合、処理浴の安定化は極めて重要である。

【0209】リン酸イオン、硝酸イオン、リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオン、リン酸塩とならない金属(Ni、Cu等)イオンを含む電解リン酸塩化成処理浴の場合、「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオン濃度(g/l)/(リン酸イオン及びリン酸の濃度(g/l))」比率は、1/10(=0.1)以上の範囲にあるのが適切である。望ましくは、1/4(=0.25)～3の範囲である。

【0210】上記の比率が0.1以下の場合には、処理浴は正リン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)の比率が大きくなり、処理浴の安定性は小さくなる。(実施例1はZnイオン=0.4g/l、リン酸イオン=7.6g/lであるが、Fe電極表面積=380cm<sup>2</sup>/個、電解量=51A/8個と他の実施例に比較し、Feの電解量大である。故に、上記の「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオン濃度(g/l)/(リン酸イオン及

びリン酸の濃度(g/l))」比率は0.1以上になると推定する。)又、上記の比率の上限は、「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Mn等)成分イオンの処理浴での溶解度」と「実用的な視点」で決められる。

【0211】本発明では、上記のリン酸塩となり皮膜に入る金属イオンは、硝酸塩を溶解し溶液(処理浴)とする。硝酸Zn、硝酸Mnは、溶解度の大きい化合物である。硝酸Zn溶液、又は硝酸Zn+硝酸Ni溶液にリン酸を1～10g/l程度添加し電解処理をする事は可能である。そのような場合、処理浴を濁らせて皮膜形成を阻害する大きな要因は、溶液の溶解度である。電解リン酸塩化成処理では、Zn、Ni等が溶解している事が前提であるが、硝酸亜鉛として溶解した場合には、亜鉛を100g/l溶解する事は可能である。従って、溶解度で限定すれば、「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe、Mn等)成分イオン濃度(g/l)/(リン酸イオン及びリン酸の濃度(g/l))」の上限は10～100程度となる。

【0212】もう1つの上限を決める要素は、「実用的な視点」である。それは、一般的に薬品濃度を低くする事を要求する。その視点から判断すれば、「リン酸塩となり皮膜に入る金属(Zn、Fe等)成分イオン濃度(g/l)/(リン酸イオン及びリン酸の濃度(g/l))」の上限は4程度が、妥当と考える。(但し、Feイオンは、溶液中では第1Feイオン(Fe<sup>2+</sup>)としては存在できず第2Feイオン(Fe<sup>3+</sup>)となるため、凝集性が強く、処理浴に補給した段階で、スラッジを生成することが認められたため補給液には使用できない。)

【処理浴組成】電解リン酸塩化成処理浴は、基本的に以下の成分に分類される。

【0213】即ち、陰イオンとしては、①硝酸イオン(窒素を含むオキソ酸(酸素酸)イオン、但し、硝酸イオンは、硝酸Ni、硝酸Zn等を溶解し得られたものであり、硝酸(HNO<sub>3</sub>)から供給されたものでない事)②リン酸イオンを有する。また、陽イオンとしては、①亜鉛、マンガン、カルシウム、鉄等皮膜中にリン酸塩として結晶化する金属イオンであり、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオン、②ニッケル、銅、等金属イオンの電荷が変化(還元)し析出(皮膜化)する金属イオン及び、溶解している金属として、析出平衡電位が水のアノード電気分解電位である-0.83V(水素標準電極電位)以上である金属イオンがある。

【0214】この処理浴組成分類の特徴は、処理浴成分を皮膜形成反応での役割(機能)に応じて、4つに分類した事である。このような見方(認識)は、従来のリン酸塩化成処理の中にはない。

【0215】尚、上記以外の成分も、必要に応じて加える事ができる。例えば、アルミ材を対象にした場合のフ

ッ素イオン、銅材を対象にした場合の塩素イオンの例等が挙げられる。

【0216】無電解処理では、金属イオンの電荷が変化（還元）し析出（皮膜化）する金属イオンは、鉄鋼を処理する場合、ニッケルのみであった。しかもニッケルは鉄の界面に析出するのみで、皮膜の最表面には存在する事が出来ない。これは、ニッケルの電荷の変化を伴う析出が、鉄の溶解に対応してのみ行なわれる事に対応している事を示している。鉄鋼の界面以外では、鉄の溶解がないためニッケルは析出しないのである。この事は、従来の無電解処理皮膜の特徴を示している。すなわち、無電解処理から得られる皮膜は、リン酸塩主体の皮膜となるのである。

【0217】しかし、本実施態様では、ニッケル等の金属イオンの電荷が変化（還元）し析出（皮膜化）する金属イオンは、電解質溶液の中で、外部電源を用いて還元できる環境の中では、範囲を広げる事ができる。原理的には、電解処理において、陰極表面での水のアノード電気分解反応電位（ $-0.83\text{V}$ ）以上の、溶解-析出平衡電位（カソード析出反応電位）である金属イオンは、析出可能である。それに該当する金属は、銅、ニッケル、鉄、亜鉛、錫、鉛、クロム、等がある。

【0218】また、処理浴は、金属イオンの電荷が変化（還元）し析出（皮膜化）する金属イオンを微量に（ $0.1\text{g/l}$ 以下）含むか、全く含まない事が望まれる場合もある。これは、皮膜の素材への密着性を低下させる場合である。鉄鋼の冷鍛加工潤滑処理に用いる皮膜は、素材と密着性が低下している均一なリン酸亜鉛結晶を皮膜として形成するのが望ましい。密着性が良いと潤滑性が低下するからである。このような皮膜形成には、 $\text{Ni}$ 等電荷が変化（還元）し析出する金属イオンを含まない浴が必要である。

【0219】なお、処理浴の組成に関しては、皮膜形成に関与しない物質はできるだけ含まない様にすべきである。故に、陽イオン（金属イオン）では、脱脂剤に使用されるナトリウムイオン等の混入を制限すべきである。そして、リン酸塩化成処理に補給する薬品に $\text{Na}$ イオン、 $\text{K}$ イオン、 $\text{Cl}$ イオン、硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）等を含むべきではない。

【0220】 $\text{Na}$ イオン等不要なイオンは、可能な限り少ない方が望ましい。現実の対応としては、軟水化処理した水を前工程の洗浄に用いることは避けるべきである。そして、処理浴の $\text{Na}$ イオン等不要なイオンの濃度を、 $400\text{ppm}$ 以下、好ましくは、 $100\text{ppm}$ 以下を目安とするのが望ましいと考える。

【0221】次に、各項目における好ましい組成については、以下のように規定する。

【0222】硝酸イオン濃度は、 $6\text{g/l} \sim 140\text{g/l}$ 、リン酸イオン及びリン酸の濃度は、 $0.5\text{g/l} \sim 60\text{g/l}$ 、例えば、亜鉛、マンガン、鉄及びカルシウ

ムの少なくとも1種よりなるリン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で鉛体を形成する金属イオンの濃度は、 $1\text{g/l} \sim 70\text{g/l}$ 及び例えばニッケル、銅、鉄、亜鉛及びクロムの少なくとも1種よりなるリン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83\text{V}$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンの濃度は、 $0\text{g/l} \sim 40\text{g/l}$ であることが好ましい。

10 【0223】〔処理浴電気化学的条件〕処理浴電気化学的条件規定する項目として、 $\text{PH}$ 、 $\text{ORP}$ （酸化還元電位）、 $\text{EC}$ （電気伝導度）、温度がある。無電解処理では、電気化学反応の推進エネルギーを化成処理浴の有する化学エネルギーに依存していた。故に、電気化学反応の状況を規定する電気化学的条件については、厳密に規定する必要がある。しかし、電解処理では、電気化学反応の推進エネルギーを外部電源に依存している。すなわち、電気化学的条件が反応の推進に寄与する程度は、無電解処理に比較し小さい。故に、処理浴の電気化学的条件を厳密に規定する必要はない。

20 【0224】これは、「電気めっき」など実用化されている電解処理で、電気化学的条件の積極的な管理を行っていない事に対応している。

【0225】以下に各項目の好ましい範囲を示す。

【0226】はじめに、 $\text{PH}$ の好ましい範囲としては、 $0.5 \sim 5$ の範囲がよい。 $\text{PH}$ の幅が大きいのは、処理浴の組成に対応するからである。本実施態様の処理浴は、皮膜形成に関与しない物質を含まない、電解質処理浴である事を原則としている。故に、 $\text{PH}4$ 以上の領域でも処理浴はスラッジを生成する事なく、存在する事が可能である。

30 【0227】処理浴の $\text{ORP}$ （酸化還元電位）は、処理浴の組成を反映するものである。表3に、電解リン酸塩化成処理反応関与する反応式を示している。その中で最も高い反応電位を有するのは、水のカソード分解反応（ $1.23\text{V}$ ）である。また、最も低い反応電位を示すものは、同じく水のアノード電気分解反応（ $-0.83\text{V}$ ）である。故に、本発明の処理浴の $\text{ORP}$ は、原理的には $-0.83\text{V}$ から $1.23\text{V}$ の間が好ましい。

40 【0228】さらには、 $0 \sim 1\text{V}$ （水素標準電極電位）の範囲が好ましい。

【0229】 $\text{EC}$ （電気伝導度）処理浴の組成を反映する。また、伝導度の測定方法は厳密に標準化されているのではない。一般的な測定では、 $4 \sim 60\text{mS}$ の範囲が好ましい。

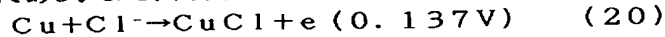
50 【0230】皮膜形成するだけならば、処理浴温度は、 $10 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。それは、処理浴が皮膜形成に関与しないイオンを含まない為、熱に対し安定である事、及び反応推進に外部電源を用いるため、低温領域でもエネルギーを補給できるからである。

【0231】実用的な温度は、処理浴の組成により異なる。

【0232】〔電解方式（陰極電解リン酸塩化成処理反応の制御）〕陰極電解処理反応の実際的な制御は、形成する皮膜の性質に対応して、作用（陽極）電極材料、処理浴組成及び電解方法、条件の3つの構成要素を組み合わせて行う。

【0233】以下、個々の内要を説明する。

【0234】作用（陽極）電極材料において、陽極電極材料は皮膜を形成する、金属材料が選ばれる。例えば、鉄、亜鉛、ニッケル及び銅等が一般的である。これらの金属以外には、リン酸塩化合物を形成する、マンガン含有合金材、カルシウム含有合金材及びマグネシウム合金材を使用する事も可能である。また、錫、鉛等の-0. \*



CuClは皮膜に組み込まれる為、適切に添加すれば、処理浴にClイオンとして、残留し増加する事はない。

【0237】又、アルミ材に皮膜処理する場合には、アルミ材の溶解反応を促進する意図から、フッ素イオンを少量含ませる事もできる。この場合、フッ素イオンは、皮膜成分とならないが、アルミ材の溶解反応を促進するには、有効である。故に、フッ素イオンは、処理浴からの持ち出し分を補給する程度の、少量の添加は許容される。

【0238】電解方法・条件は、選択した作用電極（陽極）と被処理物（陰極）との間に、どのような電圧・電流を印加するかである。電解方法・条件は、選択した作用電極の種類、及び、形成する皮膜の種類によって異なる。作用電極は、一般的には、「リン酸塩として結晶化する金属（亜鉛、鉄、）」と「金属イオンが還元され析出する金属（ニッケル、銅、）」の2種類を用いる。

【0239】金属との密着性を確保するためには、最初に「金属イオンが還元され析出する金属（ニッケル、銅、）」を作用電極に用いた電解を行った後、次いで「リン酸塩として結晶化する金属（亜鉛、鉄、）」を作用電極に用いた電解を単独で行うか、2種類の電解を併用して行うのが望ましい。

【0240】金属との密着性を確保しないためには、「リン酸塩として結晶化する金属（亜鉛、鉄）」を作用電極に用いた電解のみを行うのが望ましい。

\* 83V以上の標準電極電位を有する金属材料を用いる事の可能性もある。それらの金属は陽極として、単独でも、また、複数の材料を組み合わせても使用する事ができる。

【0235】処理浴組成（陰イオン、陽イオン）については、前述した。ただし、本実施態様においては、処理浴は、硝酸イオン、リン酸イオン以外の陰イオンは、原則として含まないが、被処理材の種類によっては、他のイオンを含む事ができる場合もある。例えば、銅材にリン酸塩化成処理を形成する場合、Clイオンを含む事を考慮する事もできる。これは、陽極処理時の作用であるが、Clイオンは銅材に対し下記のアノード反応をする。

【0236】

※【0241】電解電圧は1~50V、電解電流は0.01~10A/dm<sup>2</sup>が通常の範囲である。又、電解時間は特に規定しない。

【0242】陰極電解処理を工夫する事で、各種の皮膜を形成できる。例えば、亜鉛を多く含む浴を使用し、亜鉛電極を用いる事で、亜鉛を多く含む皮膜を形成する事は可能である。そのような皮膜は、冷鍛加工下地に適用される。

【0243】また、ニッケルを多く含む浴を使用し、最初にNi電極を用い電解し、次いで、Ni電極と鉄電極を用いそれぞれの電解を行う事で、鉄鋼材料表面にニッケルを多く含む皮膜を形成する事ができる。ニッケルを多く含む皮膜は、鉄素地（下地）との密着性に優れており、塗装下地に適している。

【0244】〔従来の電解処理との違い〕本実施態様の特徴を明らかにするため、従来の電解リン酸塩化成処理方法との相違点を表5に示す。

【0245】基本的な違いは、処理浴の組成である。本実施態様の処理浴が、「電解反応で溶液内成分を反応させるために適した不純物を含まない浴」であるのに対し、従来の電解処理浴は、「無電解処理浴の内容を引き継いでいる、不純物を含んだ浴」である点が大きく異なる。

【0246】

※40 【表5】

## 電解処理反応の違い(従来技術と今回の発明)

	従 来	本実施態様
処理浴組成	①りん酸イ <sup>+</sup> 、硝酸イ <sup>+</sup> ②皮膜形成金属イ <sup>+</sup> ③皮膜に関与しない陽イ <sup>+</sup> (Na <sup>+</sup> 、等) ④促進剤(亜硝酸イ <sup>+</sup> 、解離度の小さいイ <sup>+</sup> )	①りん酸イ <sup>+</sup> 、硝酸イ <sup>+</sup> ②皮膜形成金属イ <sup>+</sup>
処理浴の電気化学的条件	PH = 2 ~ 4 ORP = 460 ~ 860mV 温度 = 20 ~ 40°C	PH = 0.5 ~ 5 ORP = 200 ~ 1000mV 温度 = 10 ~ 90°C
電解条件	電圧 = 0 ~ 10V 電流 = 0.01 ~ 4A/dm <sup>2</sup>	電圧 = 0 ~ 50V 電流 = 0.01 ~ 10A/dm <sup>2</sup>

【0247】[電解リン酸塩化成皮膜の考察]次に、本実施例において、得ることのできる皮膜について説明する。

【0248】前述したように、本実施態様の皮膜形成反応は、従来の方式と電気化学反応の内容が異なっている。本実施態様の電気化学反応の内容は、陰極電解処理反応の分類(表4)で示したように、「電極間電解反応」が主体である。

【0249】しかし、特再平5-822481号公報を含めて、従来技術は、そのような「電極間電解反応」を\*

\* 想定していない。特再平5-822481号公報は、従来の無電解リン酸塩化成処理での電気化学反応を補強するための、電解処理を意図している。

【0250】無電解処理浴は、電解反応は「同一金属表面での被処理物(固体)と処理浴(液体)との間の、電解反応」が主体である。本発明と無電解処理との違い(内容)をまとめると表6になる。

【0251】

【表6】

## 電解反応の相違

		無電解処理	電解処理(本発明)
反応内要	電解反応方式	同一表面での被処理物(固体)と溶液との間の電気化学反応	処理浴内での電極間の電気化学反応が主体
	溶媒(水)の電気分解反応	無し	有り
皮膜への影響	リン酸塩結晶の生成機構	促進剤(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )の還元反応(カソード反応)に対応し、リン酸塩が析出(酸化、アノード反応)	電極間の電気化学反応により析出
	電荷の変化を伴う金属の析出	原則的に無し 但し、鉄に皮膜形成の場合、鉄の溶解(アノード反応)に伴い溶解したニッケルの還元、析出(カソード反応)が鉄素地界面にて、僅かに認められる。	・有り 電極間の電気化学反応により全皮膜形成期間を通じて析出可能。 ・無しも可能

【0252】本発明の皮膜の特徴は、電極間の電気化学反応が主体の皮膜と言うことである。すなわち、無電解処理から得られる皮膜よりも、大きな電気化学エネルギーを得て形成される皮膜である。

※【0253】

【実施例】実施例、比較例の工程は、表7に示す。

【0254】脱脂工程は、所定濃度・温度の、アルカリ

※50 脱脂材を使用し、4~5分浸漬する。酸洗工程は、10

%塩酸溶液に5～10分浸漬する。表面調整は、日本バ  
ーカライジング社製PLE-ZTO、2%に浸漬する。水  
洗工程は、脱脂材等の薬品が被処理物から確実に除去さ  
れるまで行なう。電着塗装は、日本ペイント社製パワー\*

\*トップU-56を用い、焼き付け後の塗装膜厚を20～  
25 $\mu$ mとしている。

【0255】

【表7】

実施例、比較例の工程

(○印は行なった工程、－印は行っていない工程)

工程	脱脂→	水洗→	酸洗→	水洗→	表面調 整→	リン酸 塩化成 処理→	水洗→	化成処理以降の 工程
実施例 1	○	○	－	－	－	○	○	純水水洗→電 着塗装→純水水 洗→焼付(190℃ 、25分)
比較例 1	○	○	－	－	○	○	○	
実施例 2	○	○	－	－	○	○	○	5%スファリン酸 ソーダ溶液浸漬 (85℃、5分)→ 冷酸プレス
比較例 2	○	○	○	○	○	○	○	
実施例 3	○	○	－	－	－	○	○	純水水洗→電 着塗装→純水水 洗→焼付(190℃ 、25分)
比較例 3	○	○	－	－	－	○	○	
実施例 4	○	○	－	－	－	○	○	純水水洗→電 着塗装→純水水 洗→焼付(190℃ 、25分)
実施例 5	○	○	－	－	－	○	○	

【0256】表8に、実施例、比較例のリン酸塩化成処  
理浴の組成、電気化学的条件を示す。

※ 【表8】

リン酸塩化成処理の組成、電気化学的条件

	処理浴の組成 (g/l)					処理浴の 化学分析値		処理浴の 電気化学的条件			
	リン酸 イオン	亜鉛 イオン	ニッケル イオン	亜鉛 イオン	ナトリ ウム イオン	全酸度 (Pt)	促進剤濃度 (Pt)	PH	ORP (mV) Ag/AgCl 電極電位	EC (mS)	温度 (℃)
実施例 1	7.6	12	5.5	0.4	0	20	0	0.5	270	15.3	27.6
比較例 1	7	20	0.5	3	6.4	12	5	8.05	520	－	28
実施例 2	21.2	20.2	0.25	17.1	0	44	0	2.17	399	21	32.4
比較例 2	日本パナソニック(株) パルボット8500浴 無電解処理浴 (80℃) 15分浸漬					50	2.5	－	－	－	80
実施例 3	4.8	17.1	6	0.8	0	28	0	1.2	275	20.9	30.4
比較例 3	7	19	4.5	2.5	0.6	21	0	2.77	856	24.5	36.4
実施例 4	2.8	10.1	3.8	0.4	0	18	0	2.09	338	9.1	28.7
実施例 5	2.9	11	3.9	0.4	0	18	0	2.18	318	8.7	27.7

【0258】表9に、実施例、比較例の電解処理条件を  
示す。比較例2を除いて、リン酸塩化成処理浴は、ろ過  
・循環され、処理浴が分解し、スラッジが生成し濁る事  
のない様にしている。比較例2は、冷鍛潤滑処理に使用★50

★する厚膜タイプの皮膜である。無電解処理で厚膜とす  
る為には、浴を加熱する必要があり、浴は80℃に維持  
されている。

【0259】

【表9】

実施例、比較例の電解処理条件

	処理量 (ヶ/ロット)	処理槽 の容量 (L)	電解条件			
			陽極処理	陰極処理		
				Ni電極	Fe電極	Zn電極
実施例 1	8	200	9.8V×28A× 4秒立上げ、6秒保持 (電極面積= 380cm <sup>2</sup> /ヶ)	—	17.7V×51A×4秒 立上げ、105秒保持 (電極面積= 380cm <sup>2</sup> /ヶ)	—
比較例 1	—	25	電解無し(無電解処理:9分)			
実施例 2	5	25	2.9V×0.01A×30秒 立上げ (電極面積=20cm <sup>2</sup> /ヶ)	—	2.9V×0.01A ×2分立上げ 11分休止 (電極面積= 20cm <sup>2</sup> /ヶ)	5.5V×2.5A ×3分立上げ、 10分保持 (電極面積= 20cm <sup>2</sup> /ヶ)
比較例 2	—	1000	電解無し(無電解処理:15分)			
実施例 3	8	200	20V×20A×4秒立上げ、 6秒保持 (電極面積=75cm <sup>2</sup> /ヶ)	—	17.7V×51A× 4秒立上げ、 105秒保持 (電極面積= 75cm <sup>2</sup> /ヶ)	—
比較例 3	1	25	2.5V×1.2A×10秒立上げ、 2秒休み (電極面積= 100cm <sup>2</sup> /ヶ)	—	3V×1.3A× 10秒立上げ、 10秒保持×8回 (電極面積= 100cm <sup>2</sup> /ヶ)	—
上記の陽極処理→陰極処理を3回繰り返す						
実施例 4	8	200	18V×18A×1秒立上げ、 6秒保持	①(18V×31A×1秒 休止→2秒立上げ) ×12回 ②9V×8A×15秒 立上げ55秒保持 (電極面積= 90cm <sup>2</sup> /ヶ)	①45秒休止 ②11V×8A×20秒 立上げ、50秒 保持 (電極面積= 40cm <sup>2</sup> /ヶ)	—
実施例 5	8	200	18V×18A×1秒立上げ、 6秒保持	①(18V×30A×1秒 休止→2秒立上げ) ×12回 ②7V×0.4A×15秒 立上げ55秒保持 (電極面積= 90cm <sup>2</sup> /ヶ)	①2秒休止 ②15V×16A×20 秒立上げ、50秒 保持 (電極面積= 40cm <sup>2</sup> /ヶ)	—

## 【0260】実施例1

被処理物として、図の自動車用エアコン部品(クラッチ、ステータハウジング)を用いた。図4のステータハウジングは、塗装評価試験で平面部となる板(プレス打ち抜き部品)と外周部となるハウジング(プレス加工部品)を溶接し、接合したものである。外周部となるハウジングは、平板をプレス加工にて凹凸のある構造に変形したものである。それゆえ、ハウジング外周部は、プレス加工で大きく変形した面である。大きく変形した表面は、プレス加工時に、大きく変形すると同時に、潤滑油分が強く付着する。そのことから、表面処理時には、大きく変形した事、その際潤滑油分が、表面に固着する等の現象が生じる。そのため、その部分は、金属表面の化学作用に抵抗する(妨害する)傾向を有する様になり、その為、表面処理の性能が低下する方向になる。図4の例\*50

\*では、塗装耐食性が低下する。

【0261】被処理物は、表7の工程、及び表8、表9、の条件でリン酸塩化成処理を実施した。なお、表8のORP表示値は、Ag/AgCl電極を基準として表示した電位(mV)である。Ag/AgCl電極を基準として表示した値に+210mVすると、水素標準電極電位に換算される。

【0262】被処理物は、表7の化成処理以降の工程で、電着塗装を行なった。電着塗装を行なった被処理物は、塗装耐食性評価試験を行なった。塗装耐食性評価試験は、被処理物の平面部、及び外周部にナイフで素地に達するまで、塗膜に傷をつけ、55℃、5%塩化ナトリウム溶液に240時間浸漬した。240時間浸漬経過した被処理物は、水洗され、約2時間以上放置し、乾かした後、粘着テープを、ナイフで傷つけた塗膜面に貼り、

強く剥がした。テープ剥離にて、剥がれた塗膜の幅を測定し、塗装耐食性の評価とする。剥離幅が小さいほうが、耐食性は良好である。塗装耐食性評価結果は、比較例1と比較し、表10に示す。

#### 【0263】比較例1

被処理物は、実施例1と同じものを用いる。工程は、表面調整工程を追加した事と、リン酸塩化成処理を無電解で行う事を除いては、実施例1と同じである。リン酸塩化成処理は、表8、表9、に示す方法で、無電解処理で実施した。塗装耐食性の評価も実施例1と同じ方法で実施した。塗装耐食性評価結果は、実施例1と比較し、表10に示す。

#### 【0264】[塗装耐食性評価結果] 塗装耐食性評価結果\* 塗装耐食性評価結果(最大剥離幅)

	塩水浸漬試験後剥離幅 (mm)	
	平面部	外周部
実施例1 (電解処理)	0	1以下
比較例1 (無電解処理)	5	全面剥離

【0266】[形成したリン酸塩化成処理皮膜の解析]  
電解処理と無電解処理による、皮膜の差を確認する。

【0267】実施例1と比較例1のリン酸塩化成皮膜を、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)とグロー※  
皮膜の分析結果(チャート)一覧表

	皮膜の解析(EDX)		皮膜の解析(GDS)	
	平面部	外周部	平面部	外周部
実施例-1	図5	図6	図9	図10
比較例-1	図7	図8	図11	図12

【0269】まず、EDXの結果を解析する。EDXは、皮膜の構成元素に関する情報を与えてくれる。皮膜分析は、図5から図8まで同一条件で行っている。

【0270】EDXのチャートを、被処理物の同一部分で、実施例1(図5と図6)と比較例1(図7と図8)で比較する。平面部を比較する。図5(電解処理)はニッケルのピークが亜鉛のピークよりも高いが、図7(無電解処理)は亜鉛のピークの方がニッケルよりも高い。そして、この傾向は、外周部の比較(図6と図8)でも見られる。

【0271】図5から図8まで同一条件で行ったEDX分析結果から得られた、皮膜の原子数濃度分析結果を表12に示す。EDX分析結果から得られた、原子数濃度は炭素(C)、金(Au)を含むものであるが、炭素、★

\*果を表10に示す。実施例1と比較例1の比較では明らかに、実施例の方が耐食性良好である。また、平面部と外周部では、平面部の方が良好であるが、実施例1の場合は、差はほとんど見られない。しかし、比較例1では、平面部と外周部には、耐食性の大きな違いが生じている。これは、先に述べたように、無電解処理では、プレス加工により、金属表面の化成処理反応が低下した影響が出ているのである。実施例1は、電解処理である為、電解反応に大きな電気化学エネルギーを用いることができる。その為、プレス加工の影響なく、リン酸塩化成皮膜を形成するため良好な耐食性を有する。

#### 【0265】

#### 【表10】

※放電分析装置(GDS)で分析する。分析は、平面部と外周部に分けて行なった。その結果を表11に示す。

#### 【0268】

#### 【表11】

★金は皮膜成分でないので除外し、考察する。

【0272】(炭素は、分析前に皮膜を有機溶剤で洗浄する事から混入したものであり、金はテストピースを分析機器に固定する際用いる。)皮膜構成元素の比率は、リン酸塩皮膜として必ず含むリン(P)に対する、各元素の原子数濃度比を算出し、行う。

【0273】皮膜の考察は、金属元素の原子数濃度比で下記の2つの項目で行う。

【0274】①リン酸塩とならない金属(Ni)/リン酸塩のリン(P)の比率

②リン酸塩とならない金属(Ni)/素地及びリン酸塩となる金属(Fe)の比率

#### 【0275】

#### 【表12】



## エネルギー分散型X線分析装置(EDX)皮膜分析結果

元素の種類		原子数濃度(%)							Pに対する原子数濃度比					原子数濃度比		
		C	O	P	Fe	Ni	Zn	Au	P	O	Fe	Ni	Zn	Ni/Zn	Ni/Fe	Zn/Fe
実施例1	平面部	69.4	15.3	2.9	3.3	6.1	1.9	1.2	1	5.3	1.2	2.1	0.84	3.28	1.81	0.56
	外周部	65.6	16.7	3.2	5.3	6.1	1.8	1.4	1	5.3	1.7	1.9	0.86	3.29	1.15	0.34
比較例1	平面部	61.6	17.9	3.8	10.4	0.04	4.7	1.5	1	4.7	2.7	0.01	1.24	0.008	0.004	0.46
	外周部	72.4	9	1.6	13.3	0.2	3.2	1.3	1	5.5	3.2	0.12	1.38	0.09	0.15	0.17
実施例2		76.6	11.7	3.1	0.96	—	5.5	2.1	1	3.8	0.3	—	1.78	0	—	5.68
比較例2		70.1	16.5	3.8	5.2	—	3.3	1.1	1	4.4	1.4	—	0.88	0	—	0.63

【0276】①リン酸塩とならない金属(Ni)/リン酸塩のリン(P)の比率

Ni/Pの原子数濃度比を見てみると、実施例1は、平面部、外周部とも2.1、1.9とNiが多いが、比較例1は平面部0.01、外周部0.12とPが極端に多くなっている。この事は、電解処理で作成した皮膜は、リン酸塩とならない金属(Ni)を多く含むことを示している。一方、無電解処理では、リン酸塩主体の皮膜が形成されるが、比較例1の結果は、その事実を証明している。これらの結果は、リン酸塩とならない金属(Ni)を多く含む皮膜が、塗装下地処理に適し、耐食性を向上させる事を示している。

【0277】なお、比較例1は、平面部の方が外周部よりリンが多くなっている。その理由は、外周部は皮膜形成が困難で、リン酸塩化成皮膜は確実に形成されない為に、皮膜の主成分であるリンが少なくなっている事に対応している。

【0278】②リン酸塩とならない金属(Ni)/素地及びリン酸塩となる金属(Fe)の比率

Feは、素地であると同時にリン酸塩結晶で皮膜を構成する元素である。Ni/Feの比は、皮膜が確実に形成している場合は、皮膜中のFeに対するNiの比率を示し、皮膜が確実に形成していない場合は、素地表面に対するNiの比率を示す。

【0279】実施例1のNi/Feは平面部、外周部とも1以上であるが、比較例1のNi/Feは平面部、外周部とも1以下である。これらの結果も、Niの含有量が、塗装耐食性に影響している事を示している。

【0280】GDSは、皮膜に対しグロー放電し、それにより皮膜から出てくる元素を分析し、皮膜の構成元素、皮膜の強度等の情報を得るものである。故に、GD\*50

20\*Sは、

①皮膜中の元素の分布状況と、②皮膜の結合の強さ、を知らせてくれる。「皮膜中の元素の分布状況」はGDSチャートから直接読み取る事が出来る。又「皮膜の強さ」は同一条件で分析を行なったとき、鉄素地に達するまでの時間で比較する事が出来る。すなわち、鉄素地に達する時間が長いほど、皮膜は強い。

【0281】なお、GDS分析は、元素の種類により印加電圧を変えている。故に、各皮膜の分析結果は、「皮膜中の元素間の存在比」について情報を与えるのではない。しかし、図9～図12の分析は、同一条件で行われている。従って、各サンプル(皮膜)間で、皮膜中の元素の存在状況を比較する事はできる。

【0282】GDSも被処理物の同一部分で、実施例(図9と図10)と比較例(図11と図12)で比較する。

【0283】最初に、①皮膜中の元素の分布状況を比較する。

【0284】平面部は、図9(電解処理)と図11(無電解処理)のチャートを見る事で、皮膜へのニッケル等の含まれ方を分析出来る。図9(電解処理)は、ニッケルが皮膜を透過する方向で全体に分布している事を示している。一方、図11(無電解処理)は、ニッケルがほとんど含まれていない事を示している。又、図9(電解処理)は、鉄原子が皮膜の中で、緩やかに増加している事を示しており、電解処理に用いた鉄電極(陽極)が、溶解し皮膜となっている事を示唆している。鉄は磷(P)の挙動とは異なることから、ニッケルと同様に鉄原子(金属)として、皮膜に組み入れられている事もあり得る現象と推定される。なお、この現象は、外周部でも同様である。

【0285】続いて、②皮膜の結合の強さを考察する。 \*果を表13に示す。

皮膜の結合の強さは、GDSで皮膜が透過され、鉄素地 【0286】

に達するまでの時間(A)を比較し、得られる。その結\* 【表13】

GDS分析での皮膜深さ(皮膜の強さ)

	A:鉄素地に達するまでのGDS分析時間(秒)	
	平面部	外周部
実施例-1	100(図9)	95(図10)
比較例-1	25(図11)	30(図12)

【0287】この評価は、被処理物の化成処理時間は、ほぼ同じであるが、実施例1は比較例1の3倍の強度を有する事を示している。

【0288】上記の結果は、本発明の特徴である、電解処理による電荷の変化を伴った金属(Ni)の析出を含むリン酸塩化成皮膜が、その機能である塗装耐食性に有効である事を裏付けている。

【0289】又、実施例1の処理浴は、表8に示す様に、硝酸イオン濃度は、比較例1処理浴の約1/2である。これは、電解処理をナトリウムイオンの含有していない浴で行なうことにより、初めて可能なことである。硝酸濃度を低くすることから、本発明は環境に配慮した技術である。

#### 【0290】実施例2

被処理物として図13の自動車用始動機(スタータ)に使用する部品を用いた。この部品(直径23mm、長さ80mmのパイプ形状)はパイプ状の形状内側に、ギアの噛み合わせを行なう為、螺旋状(スプライン形状)の溝を冷鍛プレス加工にて形成する。材質はクロムを1%程度含んだ合金材である。リン酸塩化成処理は、冷鍛プレス潤滑下地として行なう。従って、リン酸塩化成皮膜の目的は、冷鍛加工時の荷重を低下させることである。したがって、皮膜の評価も冷鍛加工時の荷重とする。

【0291】被処理物は、表7の工程、及び表8、表9の条件で電解リン酸塩化成処理を実施した。被処理物は、表6の化成処理以降の工程で、リン酸塩化成皮膜にステアリン酸ソーダを反応させ、金属石鹸膜(ステアリン酸亜鉛)を形成する。その後、冷鍛プレス加工を行な

※う。

#### 【0292】比較例2

被処理物は、実施例2と同じものを用いる。工程は、酸洗を行ない、表面調整工程を除いた事と、リン酸塩化成処理が異なる事を除いては、実施例2と同じである。リン酸塩化成処理は、表8、表9に示す方法で、無電解処理(80℃)で実施した。比較例2は、現在流動中の量産設備の処理加工方法である。

【0293】[冷鍛プレス加工荷重の評価等]冷鍛プレス加工荷重の評価、及び皮膜の解析を表14にまとめる。

【0294】表14の「冷鍛プレス、加工荷重」は、冷鍛プレス加工時プレス機が受ける荷重である。冷鍛プレス加工荷重値が、低いほうが潤滑性能が良い。また、皮膜重量の分析は、以下の方法で行なったものである。

「湯溶分」は、被処理物を100℃の水に10分浸漬し、その前後の重量を測定し、得られた重量を被処理物の表面積で割ったものである。「金属石鹸分」は、被処理物を75℃のイソプロピルアルコール(IPA)に20分浸漬し、その前後の重量を測定し、得られた重量を被処理物の表面積で割ったものである。「リン酸塩皮膜分」は、被処理物を50~70℃の5%クロム酸(CrO<sub>3</sub>)に20分浸漬し、その前後の重量を測定し、得られた重量を被処理物の表面積で割ったものである。

【0295】また、EDXの原子数濃度(%)分析結果は、表14に示す。

#### 【0296】

【表14】

冷鍛プレス加工荷重の評価、及び皮膜の解析

	性能の評価 (冷鍛プレス加工荷重)	皮膜の解析 (EDX分析)	皮膜の層別と重量分析(g/m <sup>2</sup> )		
			湯溶分	金属石鹸分	リン酸塩皮膜
実施例2	67Kg/cm <sup>2</sup> (平均値)	図14	10.2	11.8	14.4
比較例2	82Kg/cm <sup>2</sup> (平均値)	図15	2.4	1.8	6.7

【0297】冷鍛プレス加工荷重の評価で、実施例2は、比較例2よりも優れていることを示している。その理由は、表14の「皮膜の層別と重量分析の結果」から★50

★明確にする事ができる。表14の「皮膜の層別と重量分析の結果」から、実施例2の皮膜は、比較例2の皮膜の約5倍の金属石鹸分を含んでいる。金属石鹸分は、冷鍛

プレス加工潤滑に大きく寄与する。したがって、その成分が多ければ、冷鍛プレス加工荷重が低下することは明らかである。

【0298】金属石鹸分は、ステアリン酸亜鉛であることから、皮膜中の亜鉛を多く含むことが必要である。皮膜中の亜鉛は、EDXの分析結果から知ることができる。図14及び図15のチャートと比較してみれば、電解処理皮膜である、実施例2(図14)の方が、鉄を少なく含むとともに、亜鉛を多く含んでいることが確認できる。また、それは、表12のEDXの原子数濃度(%)分析結果で、定量的に比較し確認される。リン酸塩化成皮膜の化学的構造を $Zn_3(PO_4)_2$ とすると、Pに対するZnの原子数濃度比( $Zn/P$ )は1.5になる。表12で、 $Zn/P$ の原子数濃度比を算出すると、実施例2は1.76となり、 $Zn_3(PO_4)_2$ よりも過剰のZnを含むことになるが、比較例2は、0.88であり $Zn_3(PO_4)_2$ に対応するより少ない。

【0299】これらのことは、電解処理により、皮膜の構成を変えることが出来ることを示している。すなわち、 $Zn_3(PO_4)_2$ の化学的構造に対し過剰のZnは、電荷の変化を伴って、亜鉛金属として皮膜となっていることを示唆している。これは本発明の電解処理により初めて可能となったことである。そして、それが、冷鍛プレス加工荷重の低下に大きく寄与するのである。

【0300】また、表12の分析結果は、実施例2の皮膜がリン酸塩とならない金属であるNiを全く含まない皮膜であることを示している。電解リン酸塩化成処理は、このようにリン酸塩とならない金属を含ませない事も可能である。

【0301】実施例3と比較例3

\*30  
皮膜のX線回折結果

	平面部	外周部
実施例-3	リン酸塩結晶のピーク無し (図16参照)	リン酸塩結晶のピーク無し Niのピーク有り(小さい) (図17参照)
比較例-8	リン酸塩結晶のピーク有り (図18参照)	リン酸塩結晶のピーク有り (図19参照)

【0307】実施例3と比較例3のリン酸塩化成皮膜に関する違いは、リン酸塩結晶ピークの有り無し、②Niのピーク有り無しである。

【0308】表16の結果は、実施例3の皮膜がリン酸塩結晶を含まない事を示しているのではない。

【0309】リン酸塩結晶が非常に微細である事を示しているのである。そして、その結果Ni金属とリン酸塩※

\*実施例3と比較例3は、電解処理により形成する皮膜の違いを確認するものである。

【0302】実施例3と比較例3は、被処理物として、実施例1と比較例1で用いた自動車用エアコンディショナー部品を用いて、表7の工程でリン酸塩化成処理及び電着塗装が行われる。電解リン酸塩化成処理は表8、表9の条件で行われた。実施例3と比較例3の主たる違いは、リン酸塩化成処理浴の違いである。実施例3の浴はNaイオンを含まないが、比較例3の浴は、Naイオンを含んでいる。実施例3と比較例3の塗装耐食性の評価は、実施例1と比較例1と同じ方法で行った。その結果を表15に示す。

【0303】

【表15】

塗装耐食性の評価結果(最大剥離幅)

	処理浴の違い	塩水浸漬試験後剥離幅(mm)	
		平面部	外周部
実施例3	Naイオン無し	0	5
比較例3	Naイオン有り	1	10

【0304】表15の結果は、実施例3の方が比較例3よりも塗装耐食性良好な事を示している。

【0305】その差は、形成するリン酸塩化成皮膜の差に起因していると考えられる。表16に実施例3と比較例3のリン酸塩化成皮膜のX線回折図の結果を示す。

【0306】

【表16】

※結晶との複合化が進んでいることを示している。

【0310】表17は、実施例3の皮膜が、Ni金属とリン酸塩結晶との複合化が進んでいることを示した事をまとめたものである。

【0311】

【表17】

	SEM写真 (4000倍)	元素分析写真			
		リン (P)	亜鉛 (Zn)	ニッケル (Ni)	鉄 (Fe)
平面部	図20	図21	図22	図23	図24
外周部	図25	図26	図27	図28	図29

【0312】図20及び図25の4000倍に拡大したSEM写真における、皮膜断面のそれぞれの元素の分布状況を示したのが、各元素の分析写真(図21～図24、図26～図29)である。この写真の結果は、皮膜中に各元素が均一に分布している事を示している。そして、この写真は、皮膜がリン酸塩を含んでいるが、その結晶は微細化している事(表16の結果)を、見える形で示している。

【0313】また、間接的であるが、実施例1で示したGDS分析結果(表12及び図9、図10)にも対応している。

【0314】そして、表15の結果は、実施例3のNaを含まない浴から得られた、リン酸塩結晶をNiに微細化し分散させた皮膜が、塗装耐食性で有効である事を示している。

【0315】なを、電解リン酸塩化成処理の従来技術である、特再平5-822481号公報で示したX線回折図は、全てリン酸塩のピークを表示している。

【0316】実施例4、実施例5  
実施例4、実施例5は、塗装下地用にNiを確実にリン酸塩の下に形成し、Feの電解量を少なくして、処理浴の分解傾向を出来るだけ少なくした例である。従って、陰極電解処理では、第1段階ではNiのみの電解を行い、ついでNiとFeの電解を同時に行う。その際、Feの電解量は実施例3の1/3～1/8と少なくしている。

【0317】実施例4、実施例5は、被処理物として、実施例3で用いた自動車用エアコンディショナー部品を\*

エネルギー分散型X線分析装置(EDX)皮膜分析結果

元素の 濃度		原子数濃度(%)				Pに対する原子数濃度比				原子数濃度比		
		P	Fe	Ni	Zn	P	Fe	Ni	Zn	Ni / Zn	Ni / Fe	Zn / Fe
実施例4	平面部	19.	62.8	9.6	8.61	1	8.81	0.51	0.45	1.13	0.15	0.13
	外周部	9.7	77.7	7.3	5.3	1	8.01	0.75	0.55	1.36	0.09	0.07
実施例5	平面部	19.9	51.9	15.4	12.9	1	2.61	0.77	0.84	1.20	0.80	0.24
	外周部	26.8	40	25.1	8.6	1	1.49	0.94	0.82	2.04	0.63	0.21

\*用いて、表6の工程でリン酸塩化成処理及び電着塗装が行う。電解リン酸塩化成処理は表8、表9の条件で行われた。

【0318】実施例4、実施例5の塗装耐食性の評価は、実施例1と同じ方法で行った。その結果を表18に示す。

【0319】

【表18】

塗装耐食性の評価結果(最大剥離幅)

	塩水浸漬試験後剥離幅(mm)	
	平面部	外周部
実施例4	0	2
実施例5	2	4

【0320】実施例4、実施例5とも比較例3と比較すれば、良好である。外周部は、実施例1の所で述べたように、無電解処理では皮膜形成が困難な場所である。実施例4、実施例5は、本発明の電解処理をすれば、そのような面でも皮膜形成可能であり、耐食性が確保できる事を示している。

【0321】次いで、実施例4、実施例5で得たリン酸塩化成皮膜のEDX分析結果を示す。

【0322】

【表19】

【0323】表19の結果は、表12と比較し、素地 ※50※(Fe)ではない元素の構成比率の傾向は、変化してい

ない。Ni、Pはともに皮膜中にのみ含まれる元素であるが、その存在比率(Ni/P)は、表12、表18の結果とも0.5以上であり、皮膜中にNiはPの1/4よりも多く存在することを示している。そして、Ni/P比率が0.25を大きく下回る無電解処理で得られた皮膜(表12参照)とは大きく異なる事を示している。

【0324】実施例4、実施例5の例は、Fe、Niの2つの電極を用いて陰極電解処理する例を示したものである。そして、その方法が有効である事を示している。

#### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】図1は、電解処理の概要を示す模式図である。  
 【図2】図2は、電解反応系の概要図である。  
 【図3】図3は、電解リン酸塩化成処理装置の構成を示す構成図である。  
 【図4】図4は、実施例1及び比較例1の被処理物の斜視図である。  
 【図5】図5は、実施例1における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。  
 【図6】図6は、実施例1における被処理物の外周部のEDX解析チャート図である。  
 【図7】図7は、比較例1における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。  
 【図8】図8は、比較例1における被処理物の外周部のEDX解析チャート図である。  
 【図9】図9は、実施例1における被処理物の平面部のGDS解析チャート図である。  
 【図10】図10は、実施例1における被処理物の外周部のGDS解析チャート図である。  
 【図11】図11は、比較例1における被処理物の平面部のGDS解析チャート図である。  
 【図12】図12は、比較例1における被処理物の外周部のGDS解析チャート図である。  
 【図13】図13は、実施例2及び比較例2の被処理物

の斜視図である。

【図14】図14は、実施例2における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。

【図15】図15は、比較例2における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。

【図16】図16は、実施例3における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。

【図17】図17は、実施例3における被処理物の外周部のEDX解析チャート図である。

10 【図18】図18は、比較例1における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。

【図19】図19は、比較例1における被処理物の外周部のEDX解析チャート図である。

【図20】図20は、実施例3における被処理物の平面部のSEM写真である。

【図21】図21は、実施例3における被処理物の平面部のリンの分析写真である。

【図22】図22は、実施例3における被処理物の平面部の亜鉛の分析写真である。

20 【図23】図23は、実施例3における被処理物の平面部のニッケルの分析写真である。

【図24】図24は、実施例3における被処理物の平面部の鉄の分析写真である。

【図25】図25は、実施例3における被処理物の外周部のSEM写真である。

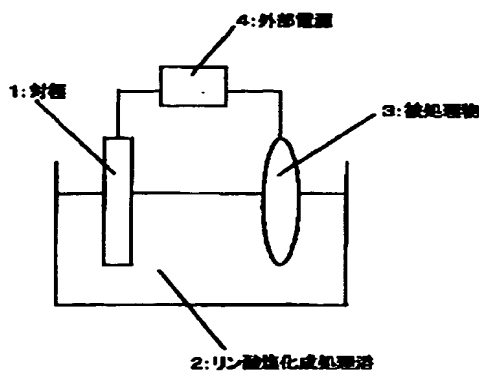
【図26】図26は、実施例3における被処理物の外周部のリンの分析写真である。

【図27】図27は、実施例3における被処理物の外周部の亜鉛の分析写真である。

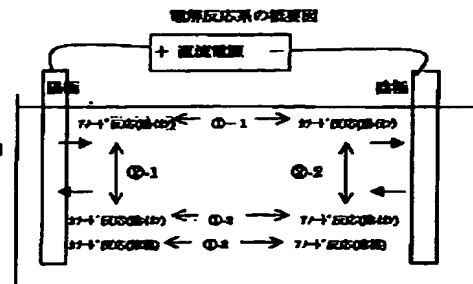
30 【図28】図28は、実施例3における被処理物の外周部のニッケルの分析写真である。

【図29】図29は、実施例3における被処理物の外周部の鉄の分析写真である。

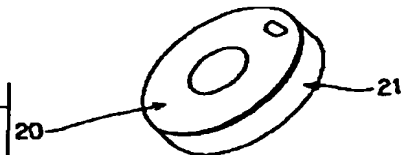
【図1】



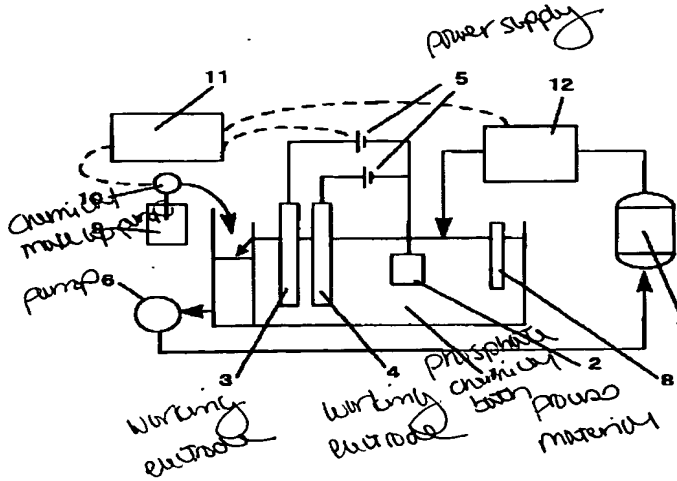
【図2】



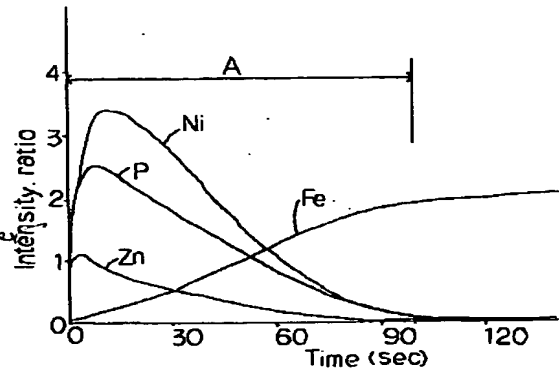
【図4】



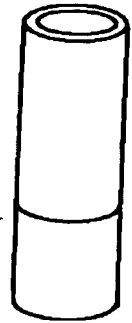
【図3】



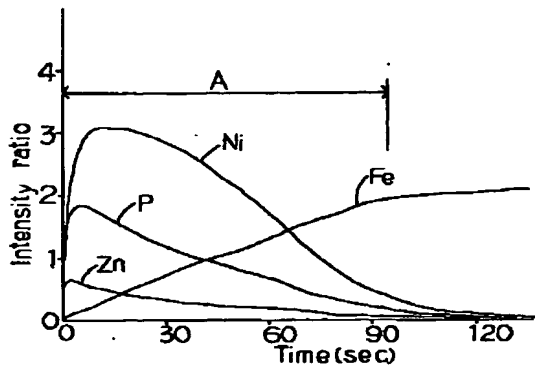
【图9】



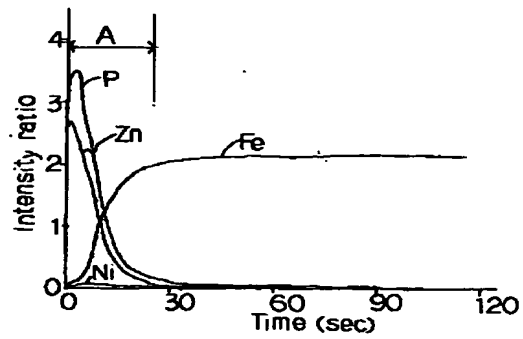
【図13】



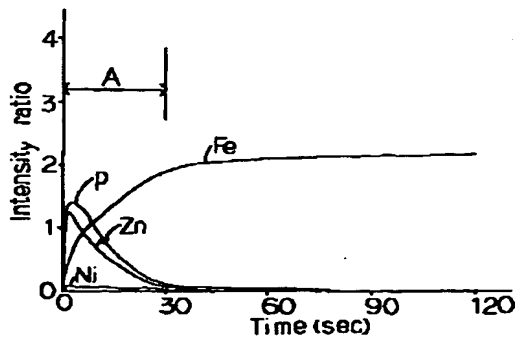
【図 10】



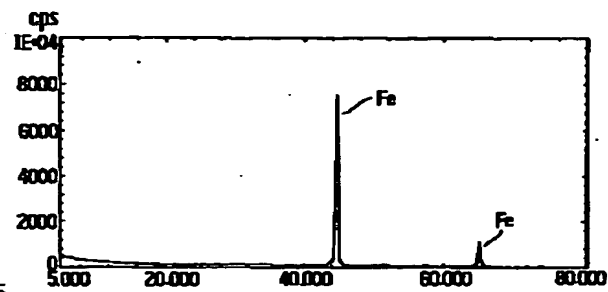
【図 1 1】



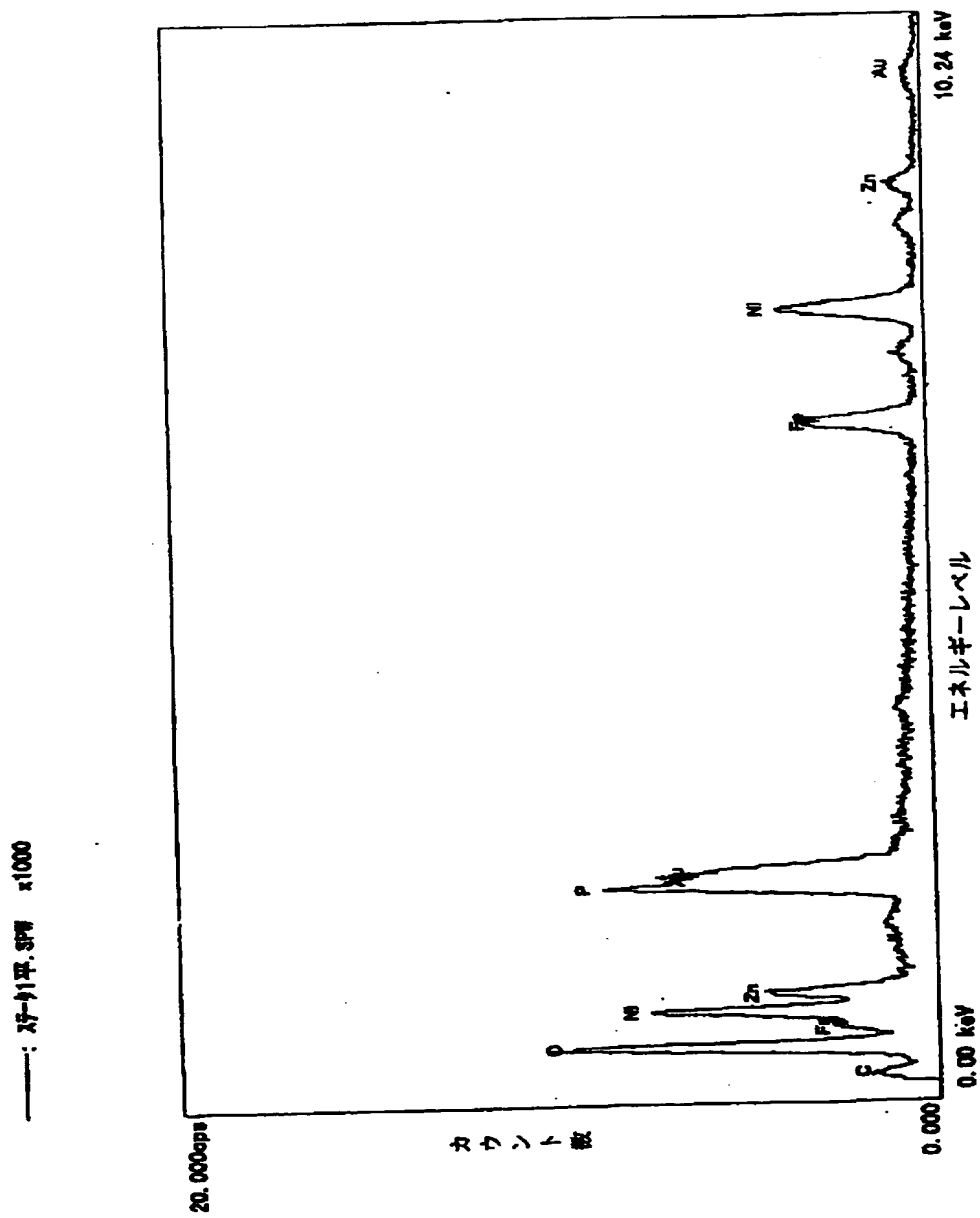
【图12】



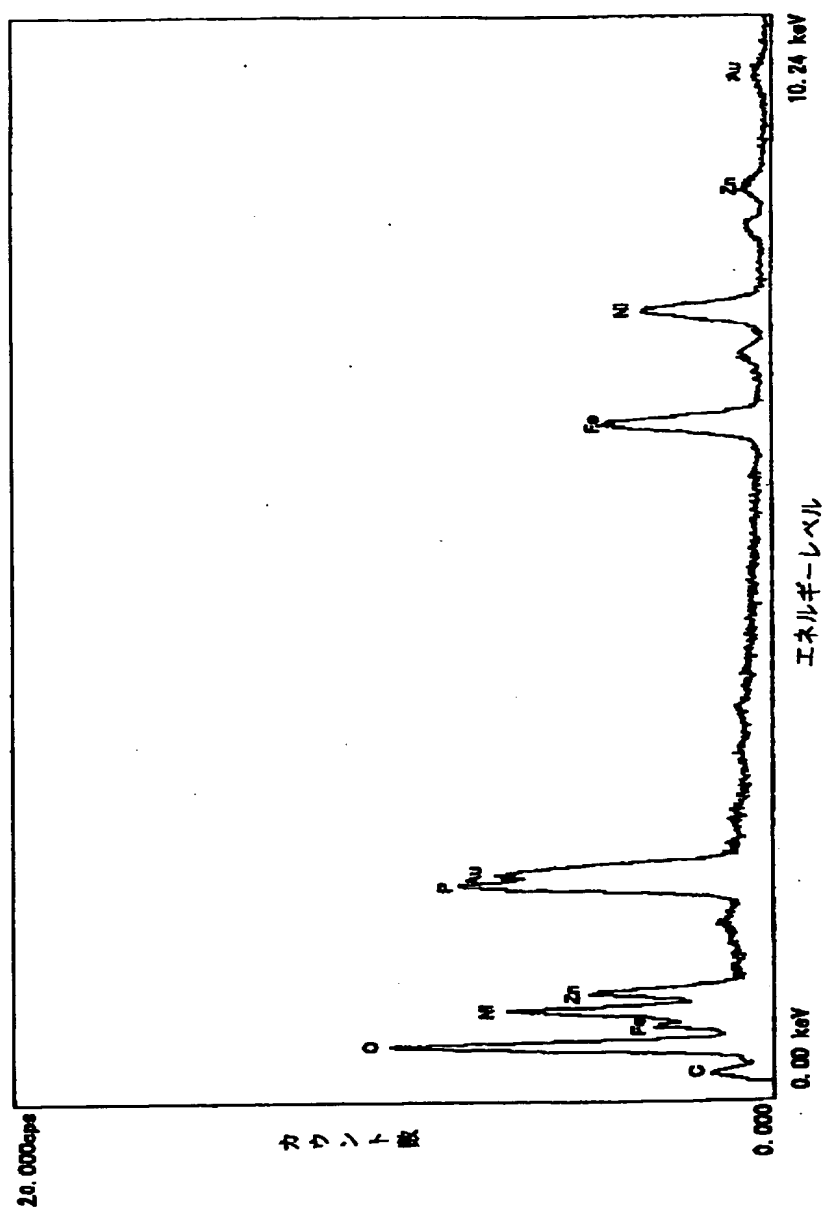
【図 16】



【図5】

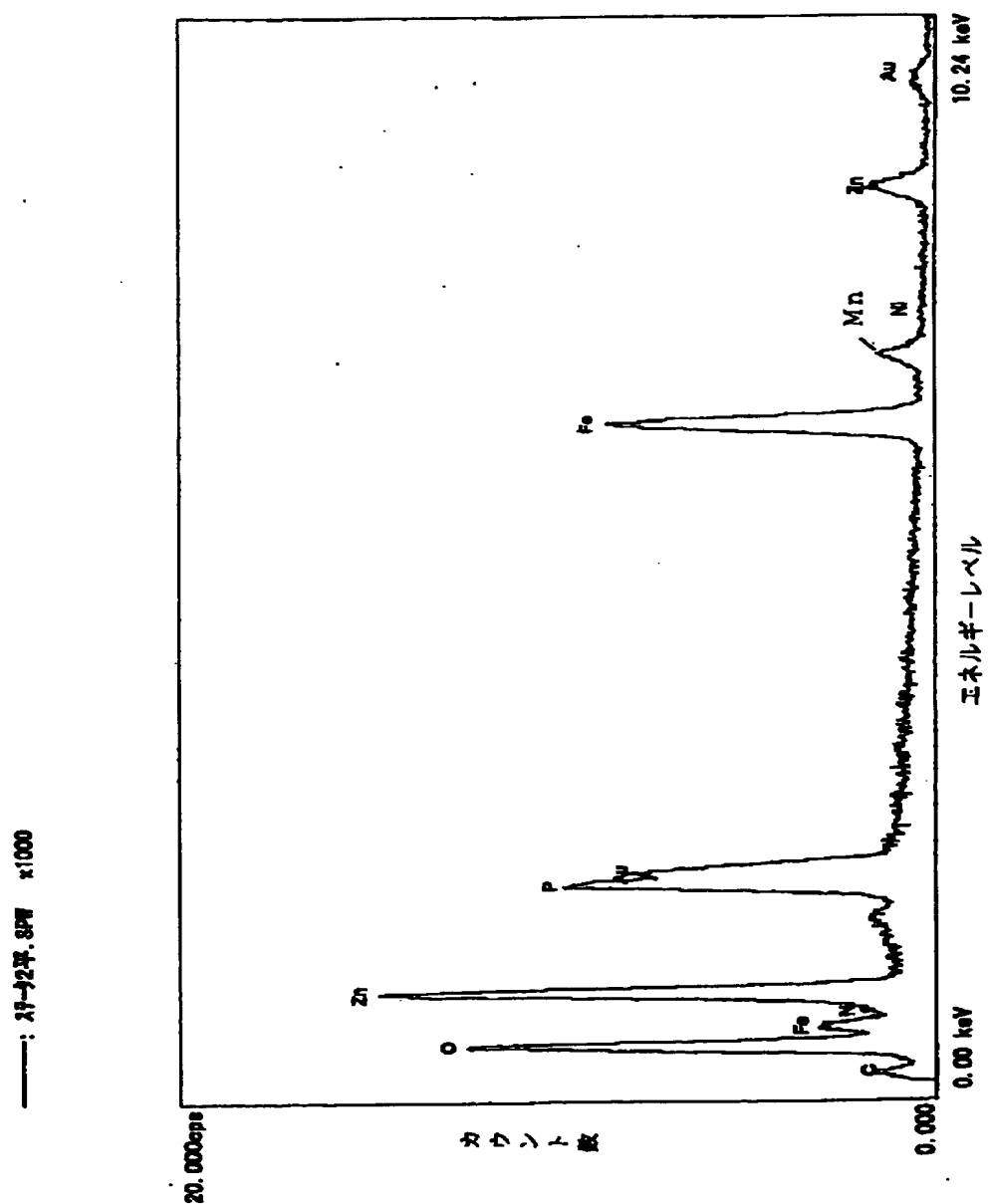


【図6】

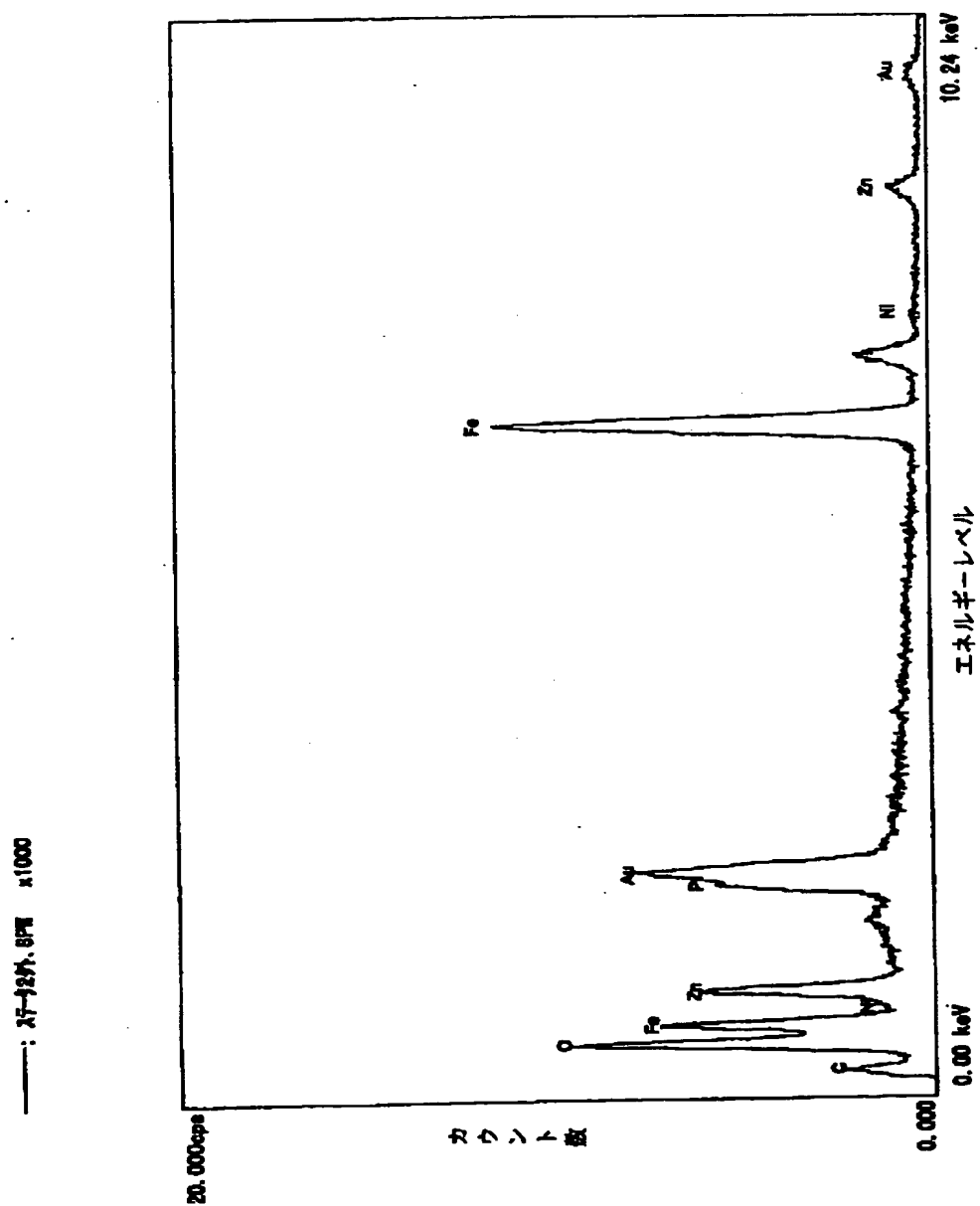




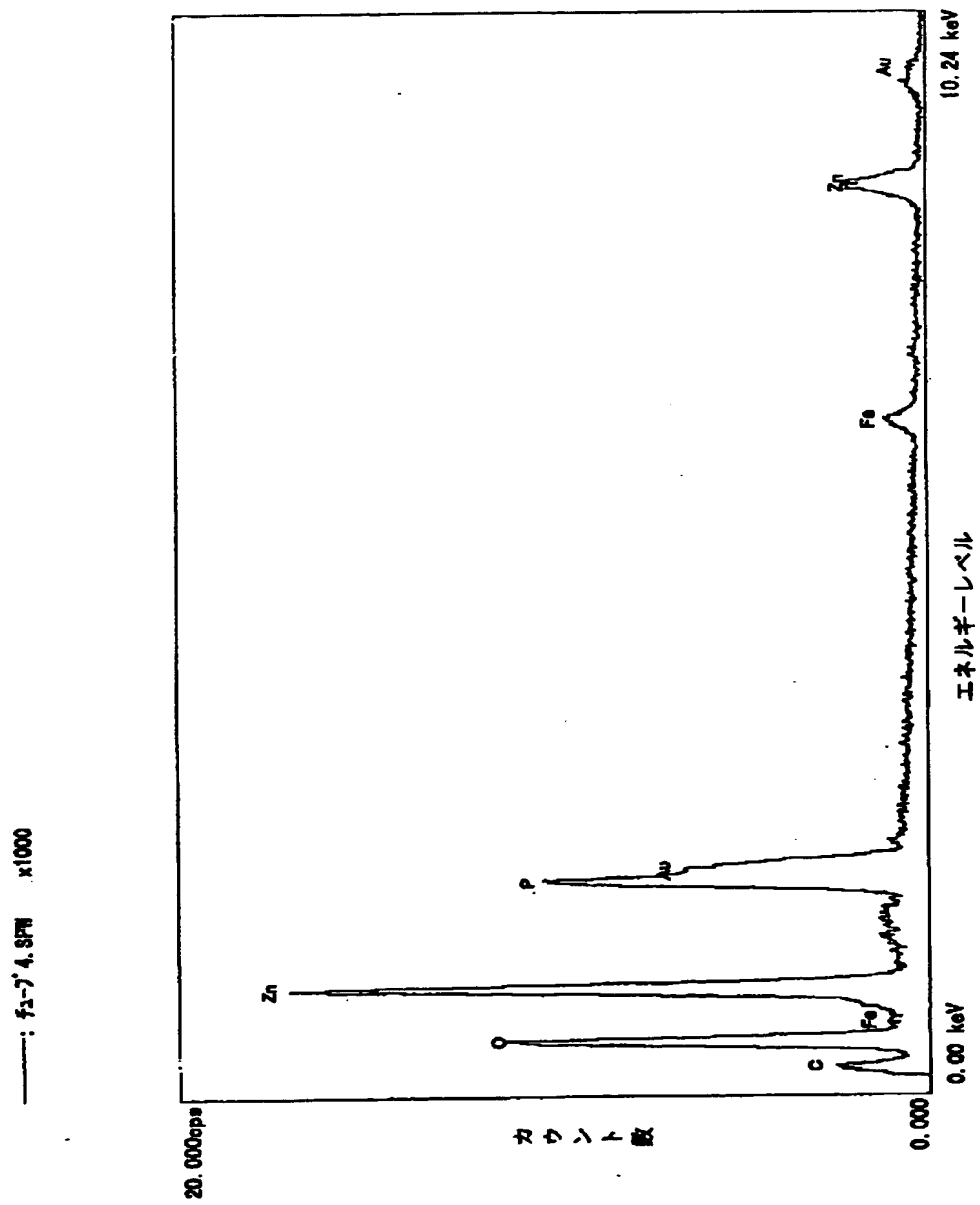
【図7】



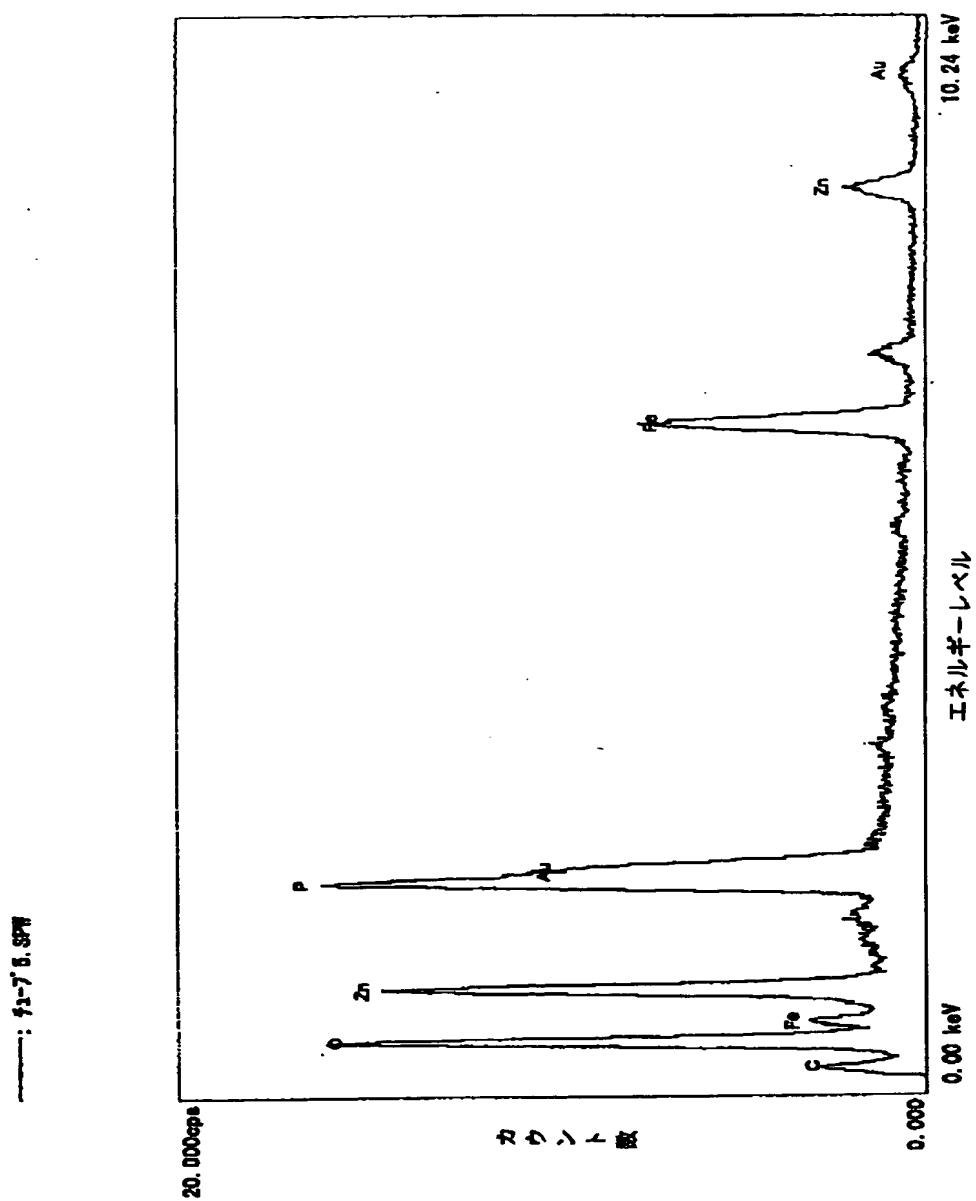
【図8】



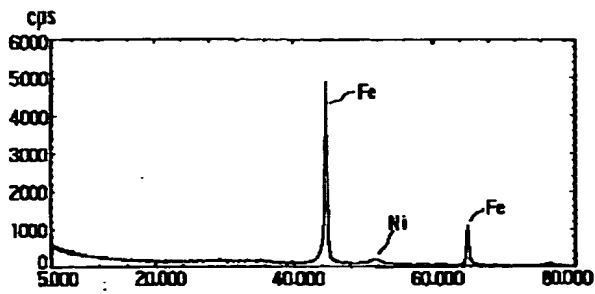
【図14】



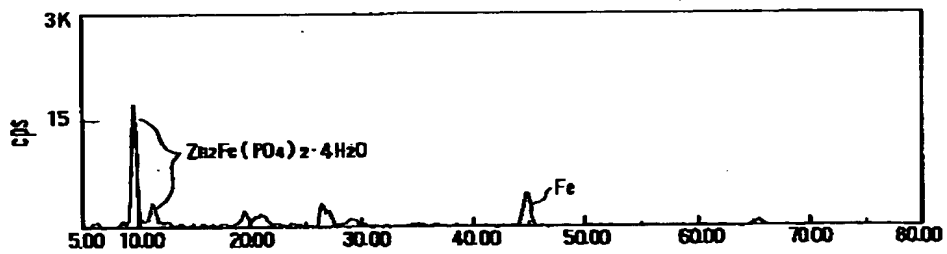
【図15】



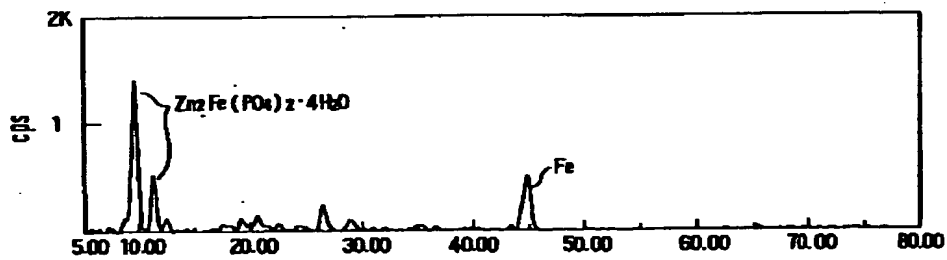
【図17】



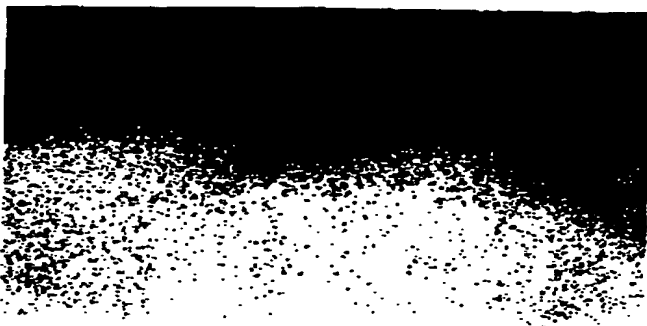
【図18】



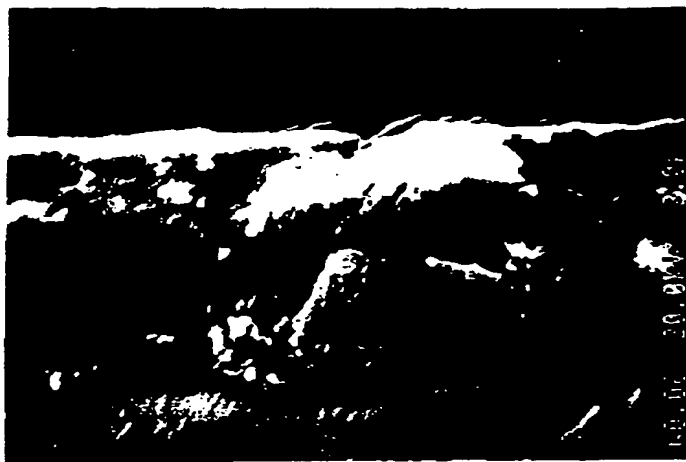
【図19】



【図29】



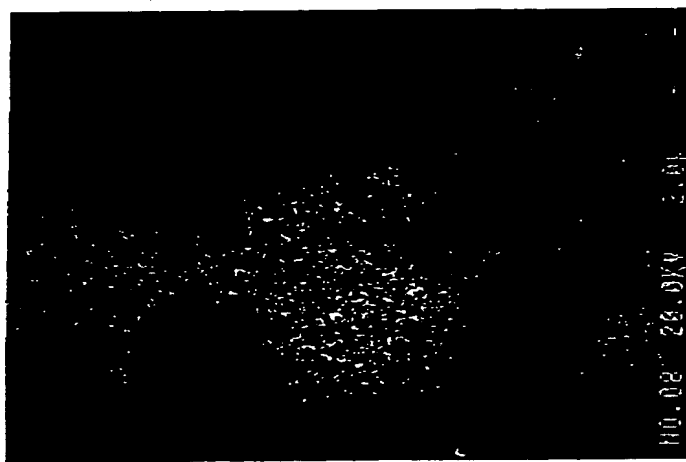
【図20】



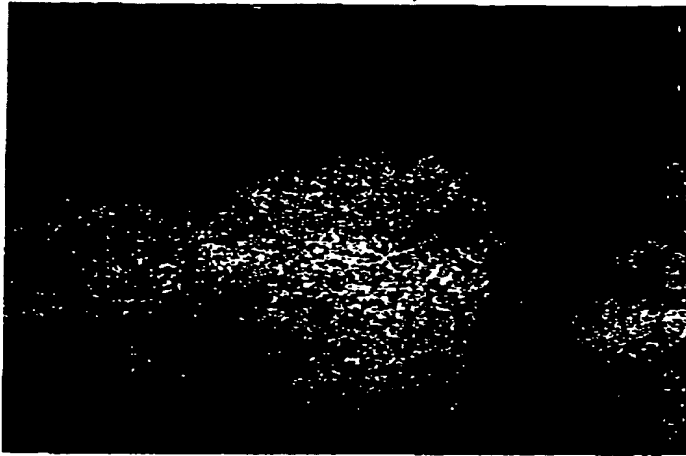
【図24】



【図21】



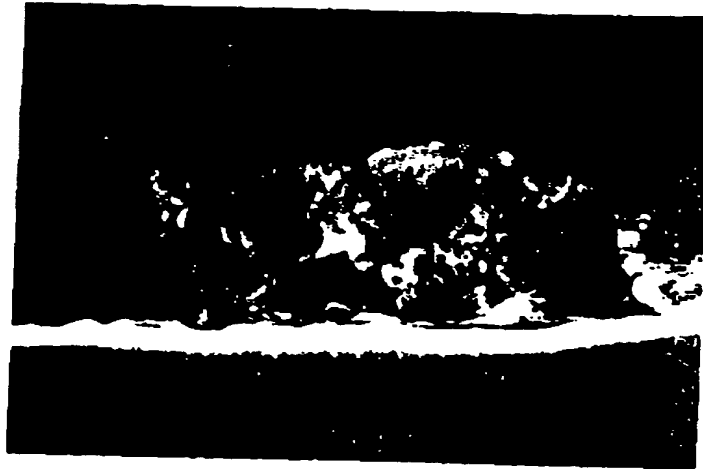
【図22】



【図23】



【図25】

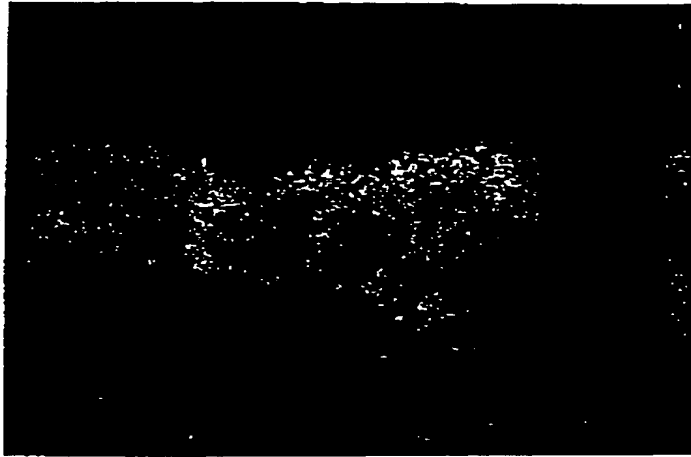


【図26】





【図27】



【図28】



---

【手続補正書】

【提出日】平成12年2月17日(2000. 2. 17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図20

【補正方法】変更

【補正内容】

【図20】

図面代用写真



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

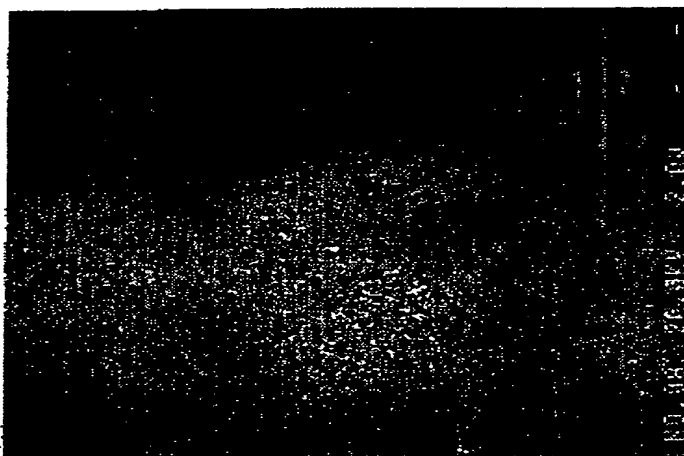
【補正対象項目名】図21

図面代用写真

【補正方法】変更

【補正内容】

【図21】



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

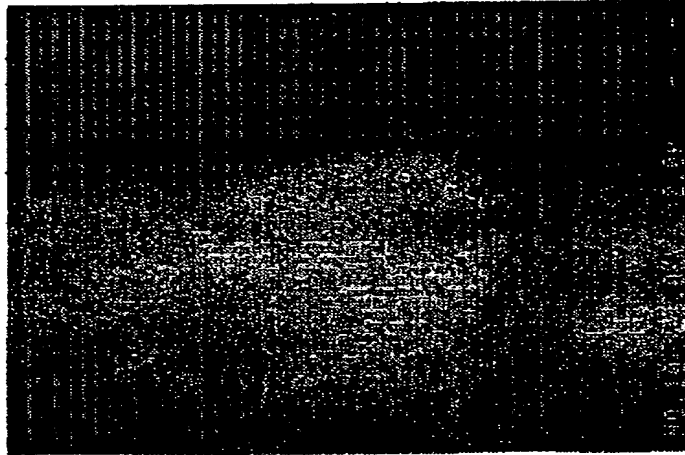
【補正対象項目名】図22

【補正方法】変更

【補正内容】

【図22】

図面代用写真



【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

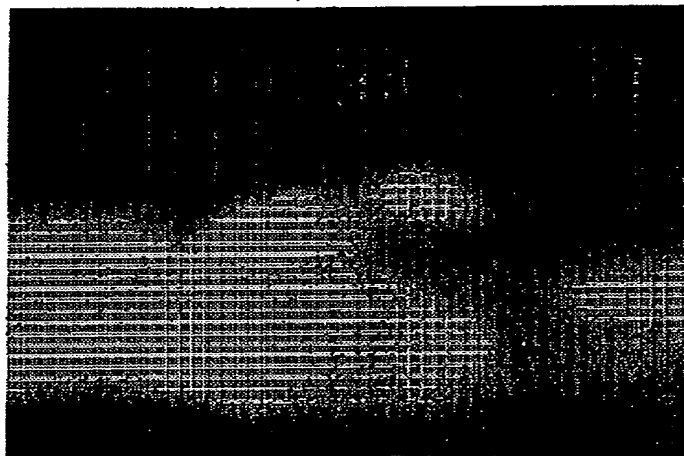
【補正対象項目名】図23

【補正方法】変更

【補正内容】

【図23】

図面代用写真



【手続補正5】

【補正対象書類名】図面

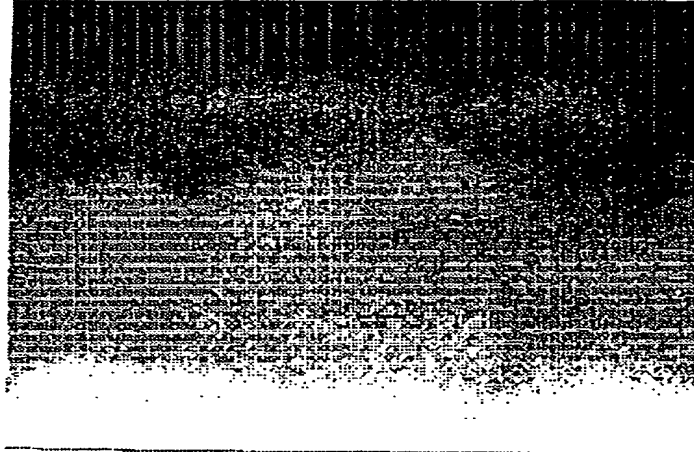
【補正対象項目名】図24

【補正方法】変更

【補正内容】

【図24】

図面代用写真



【手続補正6】

【補正対象書類名】図面

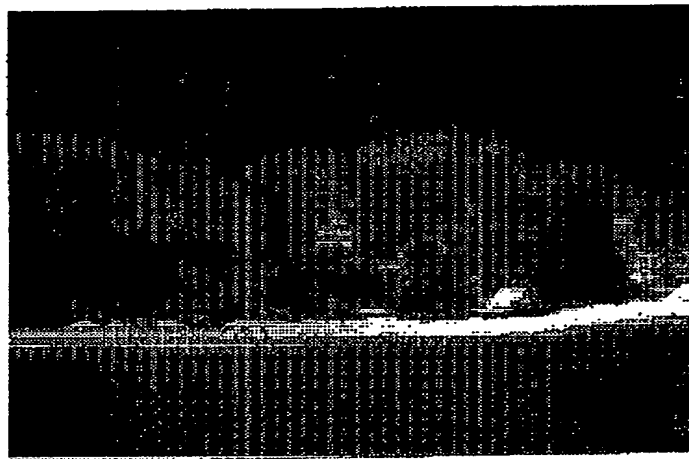
【補正対象項目名】図25

図面代用写真

【補正方法】変更

【補正内容】

【図25】



【手続補正7】

【補正対象書類名】図面

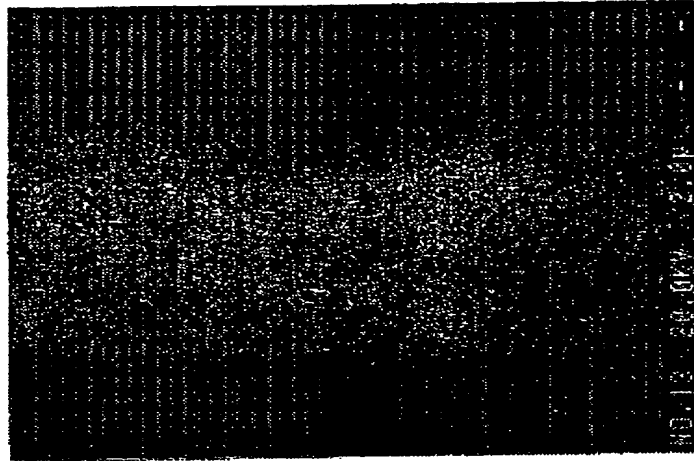
【補正対象項目名】図26

【補正方法】変更

【補正内容】

【図26】

図面代用写真



【手続補正8】

【補正対象書類名】図面

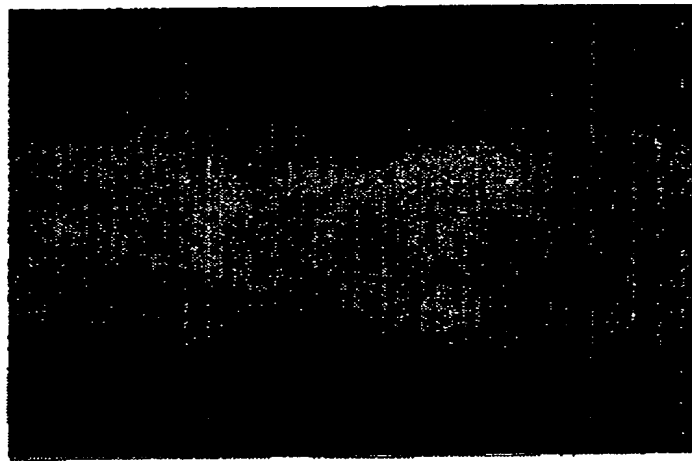
【補正対象項目名】図27

【補正方法】変更

【補正内容】

【図27】

図面代用写真



【手続補正9】

【補正対象書類名】図面

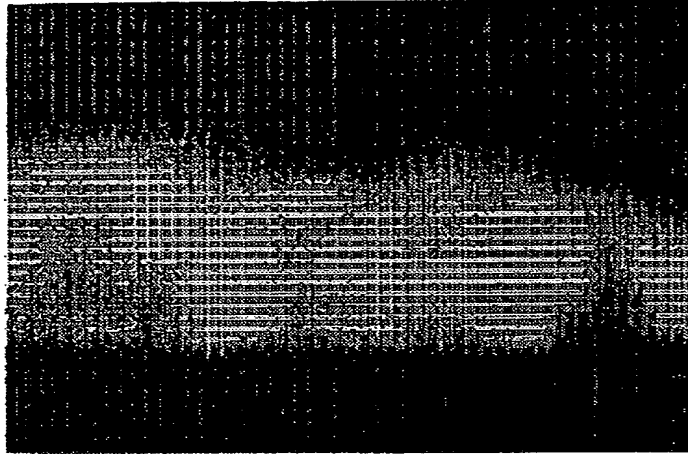
【補正対象項目名】図28

【補正方法】変更

【補正内容】

【図28】

図面代用写真



【手続補正10】

【補正対象書類名】図面

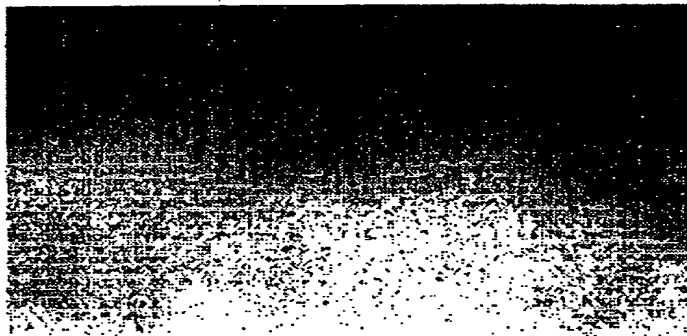
【補正対象項目名】図29

図面代用写真

【補正方法】変更

【補正内容】

【図29】



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the compound coat formed in the method and steel front face which perform the phosphate Chemicals method by electrolysis.

[0002]

[Description of the Prior Art] Carrying out electrolysis processing of the phosphate chemical-conversion bath which becomes a special playback common No. 822481 [ five to ] official report from the phosphoric-acid ion, the oxo acid ion containing nitrogen, and coat component metal ion which do not contain a sludge fundamentally is indicated. And this processing bath is characterized by maintaining so that sludge generation may not be carried out at PHs 2-4 and the temperature of 40 degrees C or less.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is made to spread, and the phosphate chemical-conversion bath of a special playback common No. 822481 [ five to ] official report adjusts PH, or the sodium hydroxide and sodium nitrite which are unrelated to a membrane formation component are being used for it as an accelerator.

[0004] Therefore, it cannot be said that the coat was efficiently formed as the electrolysis phosphate Chemicals method.

[0005] Then, this invention offers the compound coat obtained by the phosphate chemical-conversion method which can form a coat efficiently, and this method in view of the above-mentioned trouble.

[0006]

[Means] first, before explaining the electrolysis phosphate chemical-conversion method of this invention, Naka of the surface treatment technology which used solution explains the difference between "electrolysis processing" and "radio solution processing"

[0007] The difference can be clarified by considering the content of the "plating" which is the wet surface treatment technology used widely now.

[0008] That is, "plating" has the method of of "electrolysis" and "a radio solution", and is already [ both ] put in practical use. However, contents, such as composition of a processing bath, differ with "electrolysis" and the "radio solution."

[0009] In detail, the component in a solution does not react in "electroplating." Moreover, it is the electrochemical reaction using the external power as an energy source of a reaction. In addition, in "electroplating" processing, the chemical (reducing agent) for promoting an electrolysis reaction chemically is not used.

[0010] In electroless plating, the component in a solution reacts to it. Moreover, as an energy source of a reaction, an external power was not used but electrochemical reaction uses the electrochemistry energy (energy which forms the potential difference in chemical reaction) formed between the reduction reaction (cathode reaction) of the metal ion in a solution, and oxidation reaction (anode reaction) of the reducing agent (chemical with the small degree of dissociation of solution) added in a solution.

[0011] "Plating" forms a metallic film at the reduction reaction of a metal ion (cation), and a phosphate

chemical conversion forms a phosphate coat at the oxidization (dehydrogenation) reaction of phosphoric-acid ion (anion).

[0012] In "plating", when electrolysis processing and processing in which it does not electrolyze were possible for this invention person, in addition to the conventional non-electrolyzed phosphate chemical conversion, he thought that utilization of electrolysis processing was possible, and resulted in this invention also with the phosphate chemical conversion which is the same wet surface treatment.

[0013] The following procedures explain the view of this invention.

\*\* comparison examination of the content of the existing surface treatment technical shell, the existing wet electrolysis surface treatment technology, and electrolysis phosphate chemical-conversion technology was carried out, and the item which should examine electrolysis phosphate chemical-conversion technology was clarified

\*\* the desirable electrolysis phosphate chemical-conversion reaction state where it could be alike and could set in the examination item was examined, and desirable processing conditions were found out

[0014] The coat formed from the devised electrolysis phosphate chemical-conversion method was examined.

[0015] before explaining the content of this invention, the technology which is the electrolysis phosphate chemical-conversion method of this invention was studied at the beginning of [the existing surface treatment technology] by explaining the conventional surface treatment technology and making this conventional surface treatment technology and the electrolysis phosphate chemical-conversion technology which it is going to acquire correspond

[0016] The surface treatment technology established practical now is classified as follows including the technology of this invention.

[0017] first of all, surface treatment technology is classified for beginning at "dry type surface treatment" and "wet surface treatment the surface treatment technology of this "wet surface treatment" is classified into a pan at "radio solution processing" and "electrolysis processing" Here, as surface treatment by "radio solution processing", "electroless plating" and "a radio solution phosphate chemical conversion" occur concretely. Moreover, as surface treatment by "electrolysis processing", there are "electroplating", "anodic oxidation", and "electropainting", and the "electrolysis phosphate chemical conversion" of this invention belongs to "a classification of electroplating etc." concretely.

[0018] [Wet surface treatment (consideration of reaction energy)] wet surface treatment is classified into "radio solution processing" and "electrolysis processing" 2 \*\* like \*\*\*\*.

[0019] The difference between "radio solution processing" and "electrolysis processing" is a difference in reaction promotion energy.

[0020] It depends for "radio solution processing" on the chemical energy of the chemical added to processing baths, such as a reducing agent (plating) and an oxidizer (phosphate chemical conversion). It depends for "electrolysis processing" on the electrical energy of an external power to it.

[0021] Therefore, in "plating", the bath of "electroless plating" and "electrolysis plating" is fundamentally different, and does not carry out electrolysis processing of the "electroless-plating" bath.

[0022] If the idea is applied to the phosphate chemical-conversion method, the art at the time of "a radio solution processing bath" and an "electrolysis processing bath" should also make the phosphate chemical-conversion method a fundamentally different content.

[0023] The schematic diagram of [electrolysis processing in wet surface treatment] electrolysis processing is shown in drawing 1. Electrolysis processing uses an external power, into a cell, a counter electrode, a solution, and a processed material are large, it divides it, and consists of three requirements for composition.

[0024] As for these three requirements for composition, the situation of participating in an electrolysis processing reaction changes with kinds of wet electrolysis processing. The outline is shown in Table 1.

[0025]

[Table 1]



湿式電解処理の分類  
(○：反応する ×：反応しない)

		対極	溶液	ワーク (被処理物)	印加電圧レベル
既存技術	電気めっき	○	×	×	10V以上
	陽極酸化 (アルミ材)	×	○	○	数10V以上
	電着塗装	×	○	×	100V以上
電解リン酸塩化成処理		○	○	○	1～50V

[0026] The content of Table 1 is explained.

[0027] The plating coat component (for example, the case of galvanization zinc electrode) used as the anode plate (counter electrode) dissolves by voltage-current impression, and "electroplating" passes through the inside of a solution in the state of a complex, and deposits by cathode. Therefore, a counter electrode component only dissolves reacting. A processed material is cathode and does not carry out reactions, such as the dissolution, within a cell.

[0028] The aluminum material used as the anode plate in the processing bath dissolves "anodic oxidation", a solvent(water) and solute ion (anion) decompose in connection with a power surge in that case, the oxygen ion (O<sup>2-</sup>) generated in connection with it and the aluminum which dissolved combine, and the coat of an aluminum oxide (aluminum 2O<sub>3</sub>) is formed in an aluminum material front face. And the thing of the quality of the material which is not dissolved by electrolysis (reaction) is used for a counter electrode (cathode).

[0029] Voltage is impressed to the organic substance and the inorganic substance of colloid which were distributed in water, electrophoresis, a deposit, etc. carry out the electrolytic action of the colloidal matter, and "electropainting" deposits an electrode (processed material) front face, and is solidified (paint film). That is, "electropainting" carries out the electrolysis reaction of the component in a solution, and only the inclusion of the colloid currently distributed in the water of a solvent and water reacts by voltage impression. And that an electrode (a counter electrode and processed material) dissolves etc. does not react.

[0030] Moreover, it is important for "electropainting" to maintain the solution state in the fixed state (range).

[0031] If the component in a solution changes with condensation, decomposition, etc. (reaction) and it becomes impossible to control a solution state, it is improper to form an effective electropainting film. For the reason, the MF (ultra fill tray SHON) of the electropainting bath is always maintained and carried out to predetermined temperature. And in order to prevent mixing of the unnecessary ion (Na ion etc.) from a last process, to it with which it deals, the "electrolysis phosphate chemical conversion" of this invention completely differs from above three, and all of three components, a "counter electrode", a "solution", and a "processed material", dissolve and react so that it may be fed into a cell, after the processed material before being electrolyzed is washed by pure water. And utilization of this "electrolysis phosphate chemical conversion" was conventionally made difficult for having recognized this difference and having not developed the technology corresponding to the difference.

[0032] In the [examination item of electrolysis phosphate chemical conversion]. table 2, the item which should examine the content of the various existing electrolysis processing baths and an existing phosphate chemical-conversion bath, and should consider the "electrolysis phosphate chemical conversion" in this invention from there is clarified.

[0033]

[Table 2]

## 電解処理浴の性質の比較

	電解処理	検討項目					
		皮膜となる 溶液成分の 反応有・無	浴の電解質 的傾向	浴の PH制御	不要イ オンの 存在 可・否	反応促 進剤の 有・無	無機・有機 の区別
既存 電解 処理	電解めっき	無	中 (錯体)	無	可 (Na <sup>+</sup> )	無	無機イオン の反応
	陽極酸化 (アルミ材)	有 (但し溶媒)	大 (強電解質浴)	有り	否	無	無機イオン の反応
	電着塗装	有り	小 (非電解質浴)	有り	否	無	有機物の 反応
リン 酸塩 化成 処理	従来の電解リン酸 塩化成処理 (従来)	有り	小 (促進剤添加)	有り	可 (Na <sup>+</sup> )	有り	無機イオン の反応
	無電解リン酸塩化 成処理 (参考)	有り	小 (弱電解質浴)	有り	可 (Na <sup>+</sup> )	有り	無機イオン の反応
	電解リン酸塩化成 処理 (本発明)	有り	中 (錯体)	有り	否	無	無機イオン の反応

[0034] The examination item about the electrolysis processing reaction control common to "electrolysis plating", "anodic oxidation", and "electropainting" which is the existing electrolysis processing is taking measures which do not perform a coat formation reaction within a deed and the other cell only on the electrolyte-ed front face in a cell. That is, although it is improper to prevent a coat formation reaction and the same reaction 100% within cells other than an electrolyte-ed front face, it is that measures to which coat formation in an electrolyte-ed front face becomes possible practical are taken.

[0035] From the view, it explains to each examination item in each electrolysis processing.

[0036] \*\* Although "electroplating" makes it dissolve by the anode plate and deposits the metal to galvanize by cathode, it has prevented that the metal ions dissolved within the cell join together. The complex is used as a means of the joint prevention.

[0037] The processing bath of "electroplating" is a complex bath of a metal salt. The reason is process in which dissolve a plating metal from an electrode (anode plate), and it deposits in cathode, and is for preventing a metal ion joining together and depositing within a solution (reaction in a solution of a solute component). As a complex, a cyanogen (CN) complex is famous and it is \*\* <TXF FR=0004 HE=100 WI=080 LX=1100 LY=1800> \*\*. An electroplating bath is not usually transparent, and although it may contain the ion which does not participate in coat formation of Na ion etc., it is taking a measure so that a complex may not decompose within a processing bath. By the disposal, it becomes possible to deposit a cathode surface and to use only a metal ion as a plating coat. (Since deposition potential differs from a plating metal ion, Na ion etc. does not deposit in cathode.) That agrees in a principle electrochemically.

\*\* "Anodic oxidation" uses a processed material as an anode plate, uses an insoluble anode as cathode, and carries out electrolysis processing. When unnecessary ion participates in a coat formation reaction in that case, the lytic reaction of a material (for example, aluminum) and an oxidization (coat formation) reaction will be influenced. The aluminum ion which dissolved this is very eye an activity hatchet in a processing bath, and is \*\*. An oxide film on anode makes the aluminum ion which dissolved react with the oxygen ion (O<sub>2</sub>-) produced in disassembly of the water which is a solvent, and forms it. In order not

to make the aluminum ion which dissolved react with other ion, mixing of the impurity ion into a processing bath is restricted severely.

[0038] \*\* "Electropainting" is an electrode front face, carries out the electrolysis reaction of the component in a solution, and forms a paint film. Only the water of a solvent and the organic substance of the colloid currently distributed in water react by voltage impression. And an electrode (a counter electrode and processed material) dissolves and does not react in etc.

[0039] It is important for an electropainting bath to maintain the solution state in the predetermined state (range) which can form a good paint film. If the component in a solution changes with condensation, decomposition, etc. (reaction) and it becomes impossible to control a solution state, it is improper to form an effective electropainting film. Therefore, in order that an electropainting bath may prevent the autoagglutination of the colloid component distributed to a bath and may maintain a distributed state, the MF (ultra fill tray SHON) of it is always maintained and carried out to constant temperature.

[0040] Moreover, mixing of interfering ions (for example, Na ion etc.) is restricted severely, and the electropainting bath is maintained by the state near pure water. This is because an interfering ion blocks the deposit reaction on the front face of an electrode, when an interfering ion exists.

[0041] The technical knowledge acquired from the above conventional electrolysis processing can be summarized below.

[0042] In electrolysis processing, it found out that it was required not to make the component in a solution which participates in coat formation react except an electrode front face (interface), and the following disposal was required for the reason.

[0043] i: Mixing prevention of an impurity (anodic oxidation, electropainting)

ii: Prevention of the autoagglutination of the component in a solution always according to filtration, circulation, maintenance of temperature, etc. (electropainting)

iii: Use of a complex (electroplating)

I think that utilization of the "electrolysis phosphate chemical-conversion method" in this invention can be performed by making the above-mentioned technical knowledge reflect. "The thing which is not made for the component in a solution which participates in coat formation in electrolysis processing to react except an electrode front face" which is the above-mentioned conclusion is a concept common to all electrolysis surface treatment. However, the concrete means for it changes with each processings.

[0044] In the former, it is because the concrete means for not making the component in a solution which participates in coat formation react except an electrode front face was not able to be found out that utilization of the efficient electrolysis phosphate chemical-conversion method made into the technical problem of this invention was not completed.

[0045] Even if the "electrolysis phosphate chemical conversion" of the [electrolysis phosphate chemical-conversion method of this invention] this invention electrolyzes, it becomes possible by materializing not making the component in a solution which participates in coat formation react substantially except an electrode front face.

[0046] In this invention, as a claim 1, therefore, phosphoric-acid ion and a phosphoric acid, A nitrate ion, and phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath, The potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal By contacting the processed material which has conductivity in the phosphate chemical-conversion bath which contains at least the metal ion which is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83V (it displays with hydrogen normal electrode potential), and carrying out electrolysis processing It is the method of forming in the aforementioned processed material front face the coat which contains at least the aforementioned phosphate and the metal which does not form the aforementioned phosphate. the aforementioned phosphate chemical-conversion bath The solid which has 0-400 ppm of metal ions other than the component of the aforementioned coat, and affects a coat formation reaction is not contained substantially. the aforementioned processed material The metallic material which forms a complex in phosphoric-acid ion and a phosphate chemical-conversion bath in the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, The potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-

conversion bath is returned, and deposits as a metal. It is characterized by offering the electrolysis phosphate chemical-conversion method by which electrolysis processing is carried out between the metallic materials which are more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than  $-0.83\text{V}$  (it displays with hydrogen normal electrode potential).

[0047] It sets to this invention especially, during a phosphate chemical-conversion bath the aforementioned phosphate chemical-conversion bath. By making it not contain substantially the solid which sets metal ions other than the component of the aforementioned coat to 0-400 ppm, and affects a coat formation reaction. The membrane formation reaction on the front face of a processed material can be made to perform efficiently smoothly by pressing down reactions other than the coat formation under bath as much as possible, and not adding an accelerator etc. further.

[0048] It sets to this invention especially, the aforementioned phosphate chemical-conversion bath. Since it was made not to contain substantially the solid which sets metal ions other than the component of the aforementioned coat to 0-400 ppm, and affects a coat formation reaction. The coat which contains at least the metal which can perform a membrane formation reaction, therefore does not form the aforementioned phosphate and the aforementioned phosphate in the aforementioned processed material front face without being mainly concerned with a deposit of the phosphate out of a bath can be obtained for the first time.

[0049] Moreover, as for the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, in a claim 2, it is desirable to making coat formation perform efficiently that 0-100 ppm of metal ions other than the component of the coat which contains the aforementioned phosphate at least are included.

[0050] In a claim 3 as composition of the concrete aforementioned phosphate chemical-conversion bath 6 g/l - 140 g/l, the aforementioned phosphoric-acid ion concentration, and a phosphoric acid 0.5 g/l - 60 g/l, [ the aforementioned nitrate-ion concentration ] The concentration of phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath 0.5g/l. - 70g/l. The concentration of a bird clapper of the metal ion whose potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than  $-0.83\text{V}$  (it displays with hydrogen normal electrode potential) is more desirable than 0 g/l - 40 g/l.

[0051] In a claim 4, it is desirable not to have the acid which has the degree of dissociation of the acid which becomes the aforementioned phosphate chemical-conversion bath from the degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion size.

[0052] The acid which has the degree of dissociation of the acid which consists of a degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion size here is a nitric acid.

[0053] When the acid which consists of a degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion size during a processing bath is added, the coat formation reaction in the processed material front face of phosphate cannot be checked, and an efficient reaction cannot be performed [ be / under / processing bath / setting / it ].

[0054] In a claim 6, the aforementioned phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath have a bird clapper more desirable than at least one sort of zinc, iron, manganese, and calcium.

[0055] As for the metal ion whose potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than  $-0.83\text{V}$  (it displays with hydrogen normal electrode potential), in a claim 7, it is desirable that it is at least one sort of nickel and copper.

[0056] In a claim 8, phosphoric-acid ion and a phosphoric acid, a nitrate ion, and phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath to the phosphate chemical-conversion bath included at least. It is the method of forming in the aforementioned processed material front face the coat which contains phosphate at least by contacting the processed material which has conductivity and carrying out electrolysis processing. the aforementioned phosphate chemical-conversion bath. The solid which has 0-400 ppm of metal ions other than the component of the aforementioned coat, and affects a coat formation reaction is not contained substantially. the

aforementioned processed material In the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, the electrolysis phosphate chemical-conversion method by which electrolysis processing is carried out between phosphoric-acid ion and the metallic material which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath is offered.

[0057] Since it is made for the coat obtained not to contain substantially the solid which sets metal ions other than the component of the aforementioned coat to about 0-400 ppm, and affects a coat formation reaction, it can make the membrane formation reaction in a phosphate chemical conversion perform efficiently during the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, although it is the chemical film which is mainly concerned with phosphate, when this method is adopted.

[0058] As for the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, in a claim 9, it is still more desirable to set to about 0-100 ppm metal ions other than the component of the coat which contains the aforementioned phosphate at least.

[0059] the concentration of the metal ion in which, as for the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, the concentration of 6 g/l - 140 g/l, the aforementioned phosphoric-acid ion, and a phosphoric acid forms [ the aforementioned nitrate-ion concentration ] a complex in a claim 10 in 0.5 g/l - 60 g/l, phosphoric-acid ion, and a phosphate chemical-conversion bath -- 0.5g/l- a bird clapper is more desirable 70 g/l

[0060] In a claim 11, it is desirable not to have the acid which has the degree of dissociation of the acid which becomes the aforementioned phosphate chemical-conversion bath from the degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion size.

[0061] The acid which has the degree of dissociation of the acid which consists of a degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion size at this time is a nitric acid.

[0062] Coat formation can be efficiently performed for a reason equivalent to \*\*\*\* by making it not have the acid which has the degree of dissociation of the acid which becomes the aforementioned phosphate chemical-conversion bath from the degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion size.

[0063] In addition, the aforementioned phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath have a bird clapper more desirable than at least one sort of zinc, iron, manganese, and calcium.

[0064] In a claim 14, the aforementioned phosphate chemical-conversion method may carry out electrolysis processing by using the aforementioned processed material as an anode plate.

[0065] In a claim 15, the aforementioned phosphate chemical-conversion method may carry out electrolysis processing by using the aforementioned processed material as cathode.

[0066] In a claim 16, after the aforementioned phosphate chemical-conversion method performs electrolysis processing by using the aforementioned processed material as an anode plate, it is desirable to perform electrolysis processing by using a processed material as cathode.

[0067] After exposing the front face of a processed material by performing such electrolysis processing and exposing a new front face by etching, the coat formation reaction in a processed material front face can be performed. Therefore, it can consider as the coat which improved to a processed material front face.

[0068] Cathode electrolysis processing in which electrolysis processing is performed in a claim 17 by using the aforementioned processed material of the aforementioned phosphate chemical-conversion method as cathode The same metallic material as the metal which the ion which is dissolving during the aforementioned phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits, and/ Or the electrolysis phosphate chemical-conversion method which consists of at least one side of the electrolysis processing which uses insoluble conductive material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath, and the electrolysis processing which uses as an anode plate the metallic material which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath is desirable.

[0069] If the component rate of the metal which does not form the aforementioned phosphate which forms a coat by adopting such an art, and the aforementioned phosphate can be adjusted suitably and spread, membrane formation with the desired property can be formed in a processed material front face.

[0070] Cathode electrolysis processing in which electrolysis processing is performed in a claim 18 by using the aforementioned processed material of the aforementioned phosphate chemical-conversion method as cathode The same metallic material as the metal which the ion which is dissolving during the aforementioned phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits, and/ Or after performing electrolysis processing which uses insoluble conductive material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath The electrolysis phosphate chemical-conversion method of making into 1 cycle to perform electrolysis processing which uses as an anode plate the metallic material which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath, and performing this cycle once [ at least ] is desirable.

[0071] By adopting such an art, membrane formation with the property of the above requests can be formed thickly.

[0072] Cathode electrolysis processing in which electrolysis processing is performed in a claim 19 by using the aforementioned processed material of the aforementioned phosphate chemical-conversion method as cathode The same metallic material as the metal which the ion which is dissolving during the aforementioned phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits, and/ Or the performing [ separate the cell which performs electrolysis processing which uses insoluble conductive material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath, and the cell which performs electrolysis processing which uses as an anode plate the metallic material which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath, and ]-electrolysis processing electrolysis phosphate chemical-conversion method is desirable.

[0073] By adopting such an art, by forming a cell separately, the reaction of each component deposit can be independent-boiled, and can be controlled, and a coat with the desired property can be formed still more easily.

[0074] In addition, as for the same metallic material as the metal which the metal which is dissolving during the aforementioned phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits, it is desirable that it is at least one sort of nickel and copper.

[0075] As for the metallic material which forms a complex in the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, it is desirable that it is at least one sort of zinc, iron, manganese, and calcium.

[0076] In a claim 22, when the aforementioned processed material does not touch the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, it is desirable to use as cathode the metallic material which used the aforementioned processed material as an anode plate at the time of the electrolysis processing used as cathode, and to impress the voltage not more than 5V between the aforementioned anode plate and cathode by using insoluble material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath.

[0077] Moreover, in a claim 23, when the aforementioned processed material does not touch the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, it is desirable to use as cathode the metallic material which used the aforementioned processed material as an anode plate at the time of the electrolysis processing used as cathode, and to impress the voltage of the grade which the aforementioned cathode does not dissolve substantially between the aforementioned anode plate and cathode by using insoluble material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath.

[0078] Thus, the dissolution of a metallic material when having not processed the processed material can be suppressed by dealing with the case where the aforementioned processed material does not touch the aforementioned phosphate chemical-conversion bath.

[0079] According to the claim 24, while taking out a part of aforementioned phosphate chemical-conversion bath and making stability thermodynamically the energy state as a liquid of the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, returning in the aforementioned bathtub again is more desirable than the inside of the bathtub which has the aforementioned phosphate chemical-conversion bath after that.

[0080] Moreover, according to the claim 25, after removing the solid content which took out a part of aforementioned phosphate chemical-conversion bath, and deposited during the phosphate chemical conversion in membrane formation reaction process, returning in the aforementioned bathtub again is more desirable than the inside of the bathtub which has the aforementioned phosphate chemical-

conversion bath.

NO generated  
[0081] By adopting such a method, the nitrogen oxide (NO<sub>2</sub> etc.) generated by reduction of the reactant (sludge) and nitrate ion which were generated unescapable except a processed material front face is removable out of a processing bath with for example, an electrolysis reaction. Therefore, excessive reactions other than the reaction for membrane formation can be suppressed in a processing bath.

[0082] According to the claim 26, it is desirable to throw in the supply liquid containing the processing bath component of the concentration higher than the concentration in at least 1 component among the components which face to supply the component of the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, take out a part of aforementioned phosphate chemical-conversion bath, and constitute the aforementioned phosphate chemical-conversion bath to this ejection \*\*\*\*.

[0083] According to this method, a processing bath can be supplied easily.

[0084] According to the claim 27, it is the electrolysis phosphate chemical film method which uses a processed material as cathode and carries out electrolysis processing. The potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal. The metal which is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83V (it displays with hydrogen normal electrode potential) In a phosphate chemical-conversion bath from the state which was dissolving in the phosphate chemical-conversion bath and became a cation with the reaction which is returned by electrolysis processing and deposits on the front face of the aforementioned processed material. The electrolysis phosphate chemical-conversion method which consists of reactions for which phosphoric-acid ion and the complex-ized metal ion deposit as a phosphate crystal in a phosphate chemical-conversion bath corresponding to the dehydrogenation of phosphoric-acid ion is offered.

[0085] Since according to this art two different reactions were made to perform simultaneously and are closed in the processing bath, a desired compound coat can be formed in a processed material front face.

metal ion  
for precip  
[0086] In addition, as for phosphoric-acid ion and the complex-ized metal ion, it is desirable that it is at least one sort of Fe, Zn, Mn, calcium, and Mg.

metal ion  
for precip  
[0087] Moreover, as for the metal whose potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83V (hydrogen normal electrode potential), it is desirable that it is at least one sort of nickel, Cu, Fe, and Zn.

[0088] According to the claim 30, it is desirable that the ratio of metal ion (g/l)/(concentration of phosphoric-acid ion and a phosphoric acid (g/l)) which processing bath composition when performing electrolysis processing complex-izes with phosphoric-acid ion is 0.1 or more.

[0089] By making more preferably the ratio of concentration (g/l)/(concentration of phosphoric-acid ion and a phosphoric acid (g/l)) of phosphoric-acid ion and the complex-ized metal ion or more into 0.25 0.1 or more, it can be made to exist during a processing bath, being able to use a phosphoric acid (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) as phosphoric-acid ion (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-), and oxidation reaction of the phosphoric-acid ion in a cathode surface can be controlled. Moreover, it is controlling the phosphoric acid which exists during a processing bath.

[0090] According to the claim 31, it is desirable to fluctuate the voltage impressed between the aforementioned metallic materials which form an anode plate and cathode at the time of the aforementioned electrolysis processing start at the time of the electrolysis phosphate chemical film method which carries out electrolysis processing, using the aforementioned processed material as cathode.

voltage  
[0091] Furthermore, as for change of the applied voltage at the time of the aforementioned electrolysis processing start, it is desirable that it is a pulse-like.

[0092] In the initial stage by which a coat is formed in a processed material front face by adopting this method, though a coat begins to be formed only in a specific part with a processed material, whenever electrolysis processing voltage changes, a coat formation part is compulsorily changeable. Therefore, a coat can be uniformly formed in a processed material front face.

steel  
[0093] According to the claim 33, the metal which does not form phosphate in a steel front face, the

aforementioned metal which is the coat which consists of phosphate compounds and constitutes a coat, and a phosphate compound offer the compound coat currently distributed to the whole coat.

[0094] Moreover, according to the claim 34, the compound coat in which the metal which does not form phosphate in a steel front face, and the metal which is the coat which consists of phosphate compounds and does not form phosphate in the maximum front face of a coat at least exist is offered.

[0095] Furthermore, according to the claim 35, it is the metal which does not form phosphate in a steel front face, and the coat which consists of phosphate compounds, and the aforementioned coat is X-ray diffraction analysis, and offers the compound coat which does not show any peaks other than the unescapable peak of phosphate.

[0096] According to the claim 36, the compound coat of the atomic number of Lynn where the atomic number of the metal which does not form phosphate in a steel front face, and the metal which is the coat which consists of phosphate compounds and does not form phosphate constitutes a phosphate crystal which it has 0.25 or more is offered.

[0097] In addition, as for the metal which does not form the aforementioned phosphate, it is desirable that it is at least one sort of nickel, Cu, Fe, and Zn.

[0098] Moreover, as for the metal which forms a phosphate compound, it is desirable that it is at least one sort of Fe, Zn, Mn, calcium, and Mg.

[0099] According to the claim 40, when the whole steel is made into 100 % of the weight, as for the aforementioned steel, it is desirable that iron (Fe) contains 95% of the weight or more.

[0100] As for the aforementioned X-ray diffraction analysis, according to the claim 41, analyzing in ESCA or EDX is desirable.

[0101] Next, the operation effect mentioned above is further explained to a detail for the conventional technology, carrying out comparison examination.

[0102] First, according to the special playback common No. 822481 [ five to ] official report which is the conventional electrolysis phosphate chemical-conversion method, the component of the phosphate chemical-conversion bath of the same composition as a non-electrolyzed phosphate chemical conversion was used.

[0103] in order [ namely, ] to make the component in a processing bath react and to form a coat in the conventional non-electrolyzed phosphate chemical conversion -- a processing bath -- very -- activity -- it is -- decomposition -- it is easy bath composition That is because the reaction in a solution is not made if a processing bath is not made into activity. And in order to make a processing bath into activity (i.e., in order to make a phosphoric acid decompose chemically (oxidization : dehydrogenation)), the measures which add PH (hydrogen ion concentration) in the predetermined range were taken by the sodium hydroxide etc., and the conventional non-electrolyzed phosphate chemical-conversion bath had added the nitrite ion as a pro oxidant for reaction promotion. As a result of supplying these chemicals, a phosphate chemical conversion will contain many Na ion, consequently the non-electrolyzed phosphate chemical-conversion bath is a bath containing many impurities (discard) used as a phosphate coat.

[0104] The phosphate chemical-conversion bath containing such components other than a coat component was being used for the conventional electrolysis phosphate chemical-conversion method.

[0105] Therefore, components other than this coat component were able to make formation of the phosphate chemical-conversion coat which should be formed in a processed material front face have been able to check, and were not able to make an efficient coat form in a processed part front face.

[0106] The phosphate chemical-conversion bath of this invention was considered as the composition which sets preferably to 100 ppm or less 400 ppm or less of ion which does not participate in coat formation reactions which are metal ions other than a coat component, such as Na, during a phosphate chemical-conversion bath to it. Consequently, the stability as a solution of a processing bath improves sharply, and has composition which does not generate a sludge. Furthermore, the processing bath reacted only on the electrode front face at the time of electrolysis processing, and when other, it was able to avoid making it to have been able to consider as the composition to which the component in a solution is made to react only on an electrode front face, and react substantially by electrolysis processing, in a place.



[0107] Furthermore, it is desirable to adopt the following means as a means to react only on an electrode front face during a processing bath at the time of electrolysis processing, and to make it not make it react substantially in a place when other.

[0108] Namely, while taking out a part of aforementioned phosphate chemical-conversion bath and making stability thermodynamically the energy state as a liquid of the aforementioned phosphate chemical-conversion bath as the means from the inside of the bathtub which has the aforementioned phosphate chemical-conversion bath From then, the inside of returning in the aforementioned bathtub again, and the bathtub which has the aforementioned phosphate chemical-conversion bath It is desirable to return in the aforementioned bathtub again through the filter for removing the solid content which took out a part of aforementioned phosphate chemical-conversion bath, and deposited during the phosphate chemical conversion in membrane formation reaction process.

[0109] moreover, when the aforementioned processed material does not touch the aforementioned phosphate chemical-conversion bath Use as cathode the metallic material which used the aforementioned processed material as an anode plate at the time of the electrolysis processing used as cathode, and insoluble material is used as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath. When neither the point of impressing the voltage not more than 5V between the aforementioned anode plate and cathode, nor the aforementioned processed material touches the aforementioned phosphate chemical-conversion bath It is desirable to perform to impress voltage so that the metallic material which used the aforementioned processed material as an anode plate at the time of the electrolysis processing used as cathode may be used as cathode and the aforementioned cathode may not dissolve substantially between the aforementioned anode plate and cathode by using insoluble material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath.

[0110] Furthermore, it is desirable to throw into portions other than a cell the supply liquid containing the processing bath component of the concentration higher than the concentration of at least 1 component among the components which face to supply the component of the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, take out a part of aforementioned phosphate chemical-conversion bath, and constitute the aforementioned phosphate chemical-conversion bath to this ejection \*\*\*\*.

[0111] It is desirable that the ratio of concentration (g/l)/(concentration of phosphoric-acid ion and a phosphoric acid (g/l)) of a metal ion which processing bath composition when performing electrolysis processing complex-izes with phosphoric-acid ion further again is 0.1 or more.

[0112] The solid content which does influence during a phosphate chemical-conversion bath at a membrane formation reaction is not made to contain substantially, and it reacts only on an electrode front face at the time of electrolysis processing, and when other, it can avoid making it react substantially by performing the above-mentioned disposal in a place.

[0113] In addition, although the "electropainting" which is made to carry out the component reaction in a solution, and forms a paint film like the "electrolysis phosphate chemical-conversion method" of this invention is carrying out careful cautions to preventing condensation of the component in a solution, and decomposition, since a solution is the organic substance, it can carry out correspondence good [ of it ] to mixing prevention of an impurity by maintaining a processing bath to predetermined temperature and always filtering it.

[0114] Since the "electrolysis phosphate chemical-conversion method" of this invention is electrolysis with an inorganic-acid solution, it is desirable to add to the disposal of electropainting and to perform the still more above correspondences.

[0115] Furthermore, since it was made not to contain substantially metal ions other than the metal ion which serves as a component of membrane formation of Na as a reaction accelerator like before etc. in this invention like claims 1 and 7, phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath can be made to exist as a complex in a phosphate chemical-conversion bath. Therefore, in spite of having dissolved the metal ion into the solution during the processing bath, it could be made to have been able to exist stably, a phenomenon like generating, such as a sludge under processing bath, was able to be made to have been able to suppress, and it was able to produce and cheat out of the coat deposit reaction only in the processed material front face.

[0116] Many cyano complexes are used for the conventional electroplating, this cyano complex does not decompose in a solution, but decomposes only by the cathode surface which a charge concentrates, and this corresponds to depositing as a metallic film.

[0117] Moreover, the conventional non-electrolyzed phosphate chemical-conversion bath also uses the complex from the former. That is, within a solution, the metal ion ion ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , etc.) which deposits as a phosphate compound forms phosphoric-acid ion and a complex in a surface of metal, and is dissolving in it. However, since the phosphoric-acid ion complex used by the conventional non-electrolyzed phosphate chemical-conversion bath is in an activity state (it is unstable) including Na ion etc., as compared with the cyano complex used with electrolysis plating, the stability as a complex is small. Therefore, it does not decompose easily, no electrolyzing does not become a coat and a sludge, either, and this invention is not necessarily used in any way.

[0118] In addition, if it says about the stability of a complex, a cyano complex is stability size and cannot dissociate a complex in processing (electroless plating) in which it does not electrolyze (decomposition). Therefore, the cyano complex is used only with electrolysis plating.

[0119] If stability of a phosphoric-acid ion complex is enlarged, it is ceased easily to decompose the complex. The thing with the small stability of the phosphoric-acid ion complex used by the conventional non-electrolyzed phosphate chemical-conversion bath is because PH adjustment of a bath is performed and it is made to be easy to dissociate phosphoric-acid (adding Na ion etc. for the reason) ion (oxidative degradation). PH adjustment of the bath which adds  $\text{Na}^+$  is not performed in an electrolysis phosphate chemical-conversion bath. Therefore, stability of a phosphoric-acid ion complex can be enlarged. And it does not decompose and such a processing bath of the stability size of a phosphoric-acid ion complex does not form a coat, either, when you have no electrolysis. Moreover, like electroplating also at the time of electrolysis processing, it does not decompose in a solution, but in order to decompose only by the cathode surface which a charge concentrates and to form a coat, a sludge is not formed fundamentally and a processing bath maintains a transparent state.

[0120] If a phosphoric-acid ion complex is stable and it passes, to coat formation by cathode electrolysis, it is unsuitable. Therefore, it is necessary to maintain the stability of a phosphoric-acid ion complex in the suitable range.

[0121] Therefore, in this invention, it is desirable that the ratio of metal ion (g/l.)/(concentration of phosphoric-acid ion and a phosphoric acid (g/l)) which processing bath composition when performing electrolysis processing complex-izes with phosphoric-acid ion is 0.1 or more. Thereby, the stability of a complex is securable.

[0122] The disposal corresponding to the feature peculiar to an electrolysis phosphate chemical conversion is required out of reference of as opposed to the purification methods, such as mixing prevention of an impurity and filtration of a bath, and a complex in [examination] electrolysis phosphate chemical-conversion utilization peculiar to an electrolysis phosphate chemical conversion.

[0123] It explains below.

[0124] In the electrolysis phosphate chemical conversion of this invention, after the aforementioned phosphate chemical-conversion method performs electrolysis processing by using the aforementioned processed material as an anode plate, it is desirable to perform electrolysis processing by using a processed material as cathode.

[0125] In this case, it is desirable that it is used (Fe, nickel, Zn, etc.) and a coat formation metal etc. uses a processed material as cathode as an anode plate.

[0126] In addition, the electrode material installed in a cell as an anode plate has the two following cases.

[0127] \*\* An electrode material dissolves, and the metal \*\* electrode material used as a coat formation component may not dissolve, or the hardly dissolved insoluble material cathode electrolysis processing may be used with both above-mentioned electrode materials, and may use only one electrode material. The outline of the partition is summarized in Table 3.

[0128]

[Table 3]

陰極電解処理の分類

陽極材料の種類	陰極電解 電圧	内 容	
①溶解、析出が容易で、 皮膜成分となる金属材料	小	リン酸塩化合物を形成する 金属	Fe、Zn
		溶液中に溶解した金属イオンが還元され金属元素として析出する金属の中で、容易に溶解、析出可能な金属	Cu
②ほとんど溶解しないか、又は不溶性の材料	大	リン酸塩を形成せず、溶解電圧の高い材料	Ni、その他 不溶性材料

[0129] \*\* When using the metal used as a coat formation component as an anode plate, in the operation from an external power, dissolve, and dissolve electrochemically, and after existing by the ionic state which carried out soluble into the solution, an anode material deposits in cathode (solid state), and serves as a coat.

[0130] \*\* When not dissolving or using insoluble material which hardly dissolves as an anode plate, make an external power act and deposit in cathode the cation which is dissolving into a solution. \*\* How to use \*\* uses properly with the property of the phosphate chemical film to form.

[0131] As indicated to Table 3, also in the conditions of the conventional phosphate chemical-conversion bath, comparatively easily, it dissolves and "the metal (for example, Fe, Zn) which forms a phosphate compound" deposits, as there is an actual result in processing in which it does not electrolyze (on low voltage). however, "-- there are some metals (for example, Cu) which can be easily dissolved and deposited in the conditions of the conventional non-electrolyzed phosphate chemical-conversion bath, and the metal which the metal ion dissolved during the phosphate chemical-conversion bath is returned, deposits as a metallic element, and becomes solid-state" has some metals (for example, nickel) which need large voltage and current for dissolving and depositing

[0132] And the metal (for example, nickel) which needs large voltage and current for the dissolution and a deposit is supplied to a processing bath only by the dissolution from an electrode as an anode plate, and if it is going to deposit, big voltage and current will be needed. Such electrolysis processing will add big voltage and current relatively [ bath / processing / whole ]. However, such (big voltage and current will be needed) electrolysis processing cannot be referred to as suitable to electrolysis of the metal (Fe, Zn) which forms the phosphate compound in which electrolysis processing is possible by small voltage impression.

[0133] this invention person recognizes it as "cathode electrolysis processing" having two methods in this appearance fundamentally as a feature of an electrolysis phosphate chemical conversion. And corresponding to the property of the coat to need, I recognize the difference between these two cathode electrolysis mode of processing, and think that it should use suitably. That is, it is deciding the composition of a processing bath, and the metallic material used for an anode plate according to the coat to need, and using the electrolysis processing (voltage, current) corresponding to its processing bath and electrode material properly.

[0134] Recognition that cathode electrolysis processing can classify into two fundamentally has suggested that two different correspondences are required to utilization of an electrolysis phosphate chemical conversion. namely, "the metallic material from which the dissolution and a deposit are easy and serve as a coat component" and " -- different correspondence is required of the case where hardly dissolve or insoluble material" is used

[0135] When using "the metallic material (for example, Fe, Zn, Cu) from which the dissolution and a deposit are easy and serve as a coat component" of Table 3 as an anode plate, even if those metals do not impress voltage, they dissolve in a phosphate chemical-conversion bath easily at a processing bath (even electrolyzing [ no ]). If this phenomenon (operation) is left, even when these metal ions do not process, they will be dissolved in a processing bath. Consequently, the state of a processing bath will change to

the state which cannot be processed. Therefore, a means (device) to suppress the dissolution is needed. This is the first correspondence.

[0136] As the concrete means, the surface area of a metal electrode (anode plate) is controlled at the time of \*\* electrolysis processing.

[0137] \*\* Control the electrolytic current of a metal electrode (anode plate) at the time of electrolysis processing.

[0138] \*\* Perform fine electrolysis (pause electrolysis) which is the grade which the metal which used the insoluble electrode as the anode plate and was used as cathode by using as cathode the metal (Fe, Zn, Cu) electrode which dissolves easily does not dissolve (it is the grade which a solution component does not decompose) at the time of an electrolysis pause. This electrolysis is henceforth called "pause electrolysis."

[0139] Dealing with \*\* is desirable.

[0140] the second correspondence -- "-- it is about the case where hardly dissolve or insoluble material" is used

[0141] For example, although it is required as a coat component, even if it electrolyzes a metal as an anode plate, when it is the metal (for example, nickel) with which sufficient dissolution is not obtained, it is improper to obtain all metal ions required for a coat component by the dissolution from an electrode. In this case, as for supply of the metal ion to a processing bath, it is desirable to add to a processing bath and to perform the dissolved metal ion. And cathode electrolysis processing is carried out only for the electrolysis reaction (reduction and deposit) in cathode. If it is made this appearance, the electrolytic voltage for taking in nickel for a coat component, for example will dissolve nickel from an anode plate, and will be small made as compared with the case where considering as a coat is assumed. Such a device is desirable to utilization of an electrolysis phosphate chemical conversion.

[0142] A [reaction which constitutes electrolysis phosphate chemical conversion] this invention is having improved the environment an electrolysis phosphate chemical-conversion reaction's having been performed, and forms a new electrochemical phosphate chemical-conversion reaction. The outline is explained below.

[0143] The electrolysis phosphate chemical-conversion reaction of a [general recognition of electrochemical reaction] this invention decides that a sludge is not included fundamentally.

[0144] An electrochemical reaction system consists of an anode reaction and a cathode reaction. An anode reaction is an anodic reaction and oxidation reaction. Moreover, a cathode reaction is a cathode reaction and is a reduction reaction. By the electrochemical reaction system, the electrode potential is defined as a cathode reaction being a high order from an anode reaction.

[0145] Moreover, if an anode plate carries out an anode reaction, the solvent and anion corresponding to it will carry out a cathode reaction. And if a cation carries out a cathode reaction, carrying out the anode reaction of the solvent and anion corresponding to it is recognized.

[0146] The outline of the electrochemical reaction system formation formed in electrolysis processing is shown in drawing 2.

[0147] An electrochemical reaction system is divided into two, \*\* "the inter-electrode system of reaction separated within a solution", and \*\* "the system of reaction in the same electrode front face which has not been separated within a solution", as shown in drawing 2.

[0148] \*\* While having separated "the inter-electrode system of reaction separated within a solution", the anode cathode system of reaction is formed. The items are the following.

[0149] \*\* The electrochemical reaction system in connection with a -1 inter-electrode cation (the anode reaction in an anode plate, and cathode reaction in cathode)

\*\* The electrochemical reaction system in connection with -2 inter-electrode an anion and a solvent (the cathode reaction in an anode plate, and anode reaction in cathode)

\*\* As for "the system of reaction in the same electrode front face which has not been separated within a solution", the anode cathode system of reaction is formed between the cation in the same electrode front face, and an anion and a solvent. The items are the following.

[0150] \*\* The electrochemical reaction system which consists of an anode reaction of the cation in -1

anode-plate front face, a cathode reaction of the cation in cathode-reaction \*\*2 cathode surface of an anion and a solvent, and the anode-reaction cathode reaction and anode reaction of an anion and a solvent is formed when an electrochemical reaction system is formed regardless of "radio solution processing" and "electrolysis processing." However, the electrochemical reaction system of "radio solution processing" consists of only a cathode reaction and an anode reaction on the same front face. It is the system of reaction of \*\*1 and \*\*2, and consists of drawing 2 between a metal (solid-state) and a solution (liquid).

[0151] An electrochemical reaction system may consist of a case where it consists of only a cathode reaction and an anode reaction of a couple, and two or more pairs of cathode reactions and anode reactions. The electrochemical reaction system of a phosphate chemical conversion is a complicated thing which consists of two or more pairs of a cathode reaction and anode reactions, as shown in drawing 2. And the complicated thing makes control of the system of reaction difficult.

[0152] By the case of "cathode electrolysis processing" of [composition of electrochemical reaction system in electrolysis phosphate chemical conversion] electrolysis phosphate chemical conversion, when Fe, Zn, nickel, and Cu are used as a coat formation metal electrode (anode plate), as shown in Table 4, stratification of the reaction is carried out. In addition, the following examples are the phosphate chemical-conversion baths (phosphate chemical-conversion bath) containing zinc ion, nickel ion, phosphoric-acid ion, and a nitrate ion, and are the cases where iron (ferrous material) is processed.

[0153]

[Table 4]

## 電解リン酸塩化成処理反応の分類 (陰極処理)

	アノード反応	カソード反応
陽極表面	1.金属電極の溶解(酸化)反応 (Fe, Zn, Ni, Cu等) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^- (-0.44\text{V})$ (1) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^- (-0.23\text{V})$ (2) $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^- (-0.23\text{V})$ (3) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^- (0.52\text{V})$ (4) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^- (0.77\text{V})$ (5)	1.硝酸イオン系 還元反応 $(\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO})$ $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} (0.94\text{V})$ (6) $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} (0.98\text{V})$ (7) $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} (0.84\text{V})$ (8) 2.水(溶媒)の還元反応 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (1.23\text{V})$ (18)
陰極表面 (被処理物表面)	1.硝酸イオン系の酸化反応 $(\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-})$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (9) $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ (10) 2.金属イオンが硝酸イオンと結合しリン酸塩化する電荷の変化しない結晶化反応 (Zn, Fe, Mn, Cuイオン等) $2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ (11) $\text{M}^{X+}(\text{金属イオン}) + n(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow \text{M}(\text{PO}_4)_n$ (12) 3.水(溶媒)の酸化反応 $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- (-0.83\text{V})$ (19)	1.電荷の変化を伴う金属イオンの還元反応 (Ni, Cu, (Fe, Zn)等イオンの還元) $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni} (-0.23\text{V})$ (13) $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu} (0.52\text{V})$ (14) $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe} (-0.44\text{V})$ (15) $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} (-0.77\text{V})$ (16) $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (0.77\text{V})$ (17) 注) _____ 部は皮膜構成成分を示す。

[0154] The inter-electrode electrochemical reaction through the external power has two systems fundamentally, as mentioned above. One is the inter-electrode system of reaction, and it is the deposit reaction (cathode reaction) of the lytic reaction (cathode reaction) of the coat formation metal (electrode) in an anode plate, and the dissolved metal ion on the front face of cathode (processed material). Another system of reaction is an electrochemical reaction system in the same electrode front face. They are the dissolution (oxidization) reaction of the metal in an anode plate, the reduction reaction of a solution component (a nitrate ion and water), oxidation reaction of the solution component (phosphoric-acid ion and water) in cathode, and the reduction reaction of a metal ion. The metal ion (Zn, Fe, Mn, etc.) which forms a phosphate complex deposits in a cathode surface as phosphate with oxidization (dehydrogenation) of \*\*\*\* and the phosphoric-acid ion in a cathode surface.

[0155] It is the situation that polarization of the anode reaction of upper \*\* and the cathode reaction is not carried out to an anode plate and cathode, and the [electrochemical reaction -1 (processing [ in which it does not electrolyze ] reaction) of phosphate chemical-conversion reaction] radio solution phosphate chemical-conversion reaction is performed on the same front face.

[0156] A non-electrolyzed phosphate chemical conversion mainly accepts a ferrous material, and it is because environmental maintenance of the object is carried out so that an electrochemical reaction system may be spontaneously formed also for no electrolyzing between a phosphate chemical-

conversion bath and a processing bath.

[0157] In addition, when a processed material is copper (Cu), a chloride ion (Cl-) is added. Moreover, when a processed material is aluminum material (aluminum), fluorine ion (F-) is added. If fluorine ion (F-) is added, the dissolution (oxidization) of aluminum will become easy and the electrochemical reaction system about a phosphate (even electrolyzing [ no ]) chemical conversion will be formed in a processing bath. Therefore, a phosphate chemical film comes to be formed like steel. However, fluorine ion (F-) is not incorporated by the coat, and it is returned like a nitrate ion ( $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}$ ), and it is evaporated (gasification), and it is not excepted from a solution. Therefore, when fluorine ion exceeds predetermined concentration, it is necessary to create a processing bath newly.

[0158] Since, as for a non-electrolyzed phosphate chemical-conversion reaction, an electrochemical reaction system is formed on the same front face, the dissolution of a material (processed material) is restricted by formation of a coat. Therefore, it cannot thicken, without destroying a coat. If unreasonableness is carried out and a reaction is continued in order to obtain a thick coat, since the reaction will be accompanied by the dissolution of a material (processed material), it will serve as a coarse coat. That it is coarse has the thick coat for that reason which is formed from processing (hot bath) in which it does not electrolyze, and is used for cold forging press-working-of-sheet-metal lubricous surface treatment.

[0159] Moreover, since a non-electrolyzed phosphate chemical-conversion reaction is an electrochemical reaction system on the same front face which does not use an external power, the reduction deposit reaction of the metal ion accompanied by change of a charge is restricted extremely. Therefore, even if it is a processing bath containing nickel ion, a reduction deposit of nickel can perform whether it is very small. (Only the stage in early stages of the coat formation which Fe dissolves is possible for a deposit of nickel.) For the reason, the coat to form makes phosphate a principal component. This thing is the basis which calls the conventional processing in which it does not electrolyze phosphate chemical conversion.

[0160] When forming a coat only by anode plate electrolysis processing with the [electrochemical reaction -2 (anode plate electrolysis processing) of phosphate chemical-conversion reaction] electrolysis phosphate chemical conversion, the reaction method is fundamentally the same as processing in which it does not electrolyze. The function of anodic treatment is promotion of "the dissolution (oxidization) reaction of a metal electrode" of Table 4. "The dissolution (oxidization) reaction of a metal electrode" is the first reaction which starts the phosphate chemical-conversion (coat formation) system of reaction. The reaction (dissolution of a processed material) is performed [ easily and ] by anode plate electrolysis processing. Consequently, the phosphate coat to generate becomes the thing excellent in adhesion with a processed material (material). However, it is improper to thicken a coat.

[0161] When performing cathode electrolysis processing following anode plate electrolysis processing and forming a coat, the role of an anode plate is limited to the dissolution (oxidization) reaction of a metal electrode, and the reduction reaction of water. The dissolution of a processed material is ensured by anode plate electrolysis processing, and a coat is formed by cathode electrolysis processing after that.

[0162] Therefore, processing bath composition differs in the case where a coat is formed only by anode plate electrolysis processing, and the case where a coat is formed by anode plate electrolysis processing + cathode electrolysis processing.

[0163] In addition, when performing only anode plate electrolysis processing, the cathode which is competing selects the material which does not dissolve in a phosphate chemical-conversion bath. Therefore, cathode uses the quality of the material which is not dissolved in chemical-conversion baths, such as titanium material.

[0164] As for the [electrochemical reaction -3 (cathode processing) of phosphate chemical-conversion reaction] electrolysis phosphate chemical conversion, the method of "anodizing + cathode processing" is adopted. In this case, the function of anodic treatment is dissolving a processed material front face and securing the adhesion of a coat. Cathode processing forms a coat.

[0165] In addition, anodic treatment is omissible with a case. This has PH lower than the processing [ in

which it does not electrolyze ] bath of the former [ bath / electrolysis phosphate chemical-conversion ], when not requiring the adhesion of a coat, and when it is in the inclination to dissolve no electrolyzing or a material, the lytic reaction of a material is a time also of no electrolyzing also being performed. [0166] As for the conventional non-electrolyzed phosphate chemical conversion, "lytic reaction of a processed material" and the "reaction relevant to coat formation" are performed on the same front face. However, cathode electrolysis processing of this invention does not perform "lytic reaction of a processed material" on the front face of the processed material which serves as cathode as shown in Table 3. And "the reaction relevant to coat formation" is performed on a processed material front face (cathode).

[0167] The electrochemical reaction system which participates in cathode electrolysis processing has the three systems of reaction, if the classification stated by drawing 2 is followed.

[0168] The oxidation reduction (dissolution-deposit) system of reaction of the metal ion between i electrodes (anode plate-cathode) (\*\*-1 of drawing 2 )

The anion between ii electrodes (anode plate-cathode), the anode reaction of an anion and a solvent (water) in the oxidation-reduction reaction system (\*\*-2 of drawing 2 ) iii cathode surface of a solvent (water) and the cathode reaction of a metal ion (\*\*-2 and \*\*-3 of drawing 2 )

It explains in order of below.

[0169] The oxidation reduction (dissolution-deposit) system of reaction of the metal ion between i electrodes (anode plate-cathode) (\*\*-1 of drawing 2 )

This inter-electrode reaction is formed from a cathode-surface cathode reaction (reduction of a metal ion, deposit), and the anode reaction on the front face of an anode plate (dissolution of a metal). It is an electrolysis reaction using the external power, and since a cathode surface receives the big electrochemistry energy in cathode reaction, it can perform the deposit reaction accompanied by change (reduction) of a charge. A cathode deposit reaction is a deposit reaction accompanied by change (reduction) of metal ions, such as nickel, copper, iron, and zinc, of a charge, and is combined in an operation equivalent to electroplating to a ground metal. In addition, although the metal which serves as a formation coat in phosphate, such as iron and zinc, deposits preferentially as phosphate without change of a charge, the dissolution deposition potential accompanied by change of a charge is more than the anode-reaction potential (-0.83V) of water, and is possible also for changing a charge and depositing as a metal. [0170] the anion between ii electrodes (anode plate-cathode), and the oxidation-reduction reaction system (\*\*-2 and \*\*-3 of drawing 2 ) of a solvent(water) -- this inter-electrode reaction is formed from a cathode-surface anode reaction (dissociation of phosphoric-acid ion, generation of oxidization and phosphate, and oxidization of a solvent(water)), and the cathode reaction on the front face of an anode plate (reduction of a nitrate ion, and reduction of a solvent(water)) The phosphate crystal generated by this electrochemical reaction system being formed is electrochemically combined with a cathode surface firmly as a coat.

[0171] The anode reaction of the anion and solvent in an iii cathode surface(water), and the cathode reaction of a metal ion (\*\*-2 of drawing 2 )

This system of reaction is formed between oxidation reaction ((19) formulas, anode reaction) of the water in a cathode surface, and the cathode deposit reaction ((13), (14), (15), (16) formulas) accompanied by change (reduction) of a metal ion of a charge. By this system of reaction being formed, the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and the direct deposit of the metal beyond the -0.83V (hydrogen normal electrode potential) grade which is the anode-reaction potential of water of the potential (dissolution-deposit reversible electrode potential) which deposits as a metal is attained. As stated previously, as for the electrode potential, it is defined by the electrochemical reaction system that a cathode reaction is a high order from an anode reaction. Therefore, it guarantees that the deposit of the metal ion which has a dissolution-deposit reversible electrode potential more than zinc (dissolution-deposit reversible-electrode-potential (hydrogen normal electrode potential) =-0.77V) is possible by forming this system of reaction. That is, the metal in \*\* which can be deposited is decided. An electrolytic deposition is improper for the low metal of dissolution-deposit reversible electrode potentials, such as a dissolution-deposit reversible electrode



potential (hydrogen normal electrode potential) ( $=-2.7V$ ) of sodium, and a dissolution-deposit reversible electrode potential (hydrogen normal electrode potential) ( $=-2.9V$ ) of a potassium, and it is a metal used as a coat component. Therefore, those metal ions will block electrolysis processing coat formation.

[0172] In addition, it is possible for Zn, Fe, etc. to change a charge as a metal theoretically, and to deposit. However, as for Zn, Fe, etc., it is common to form phosphoric-acid ion and a complex and to exist in a processing bath. And it is [ depositing direction-wise / energy / as phosphate ] easy. Therefore, Zn, Fe, etc. will exist in a coat preferentially as phosphate.

[0173] In cathode electrolysis processing of this invention, since it was made not to contain substantially the solid which affects a coat formation reaction while setting preferably about 0-400 ppm of metal ions other than the component of the aforementioned coat to 0-100 ppm or less, since it tackled in the compound coat, the compound coat itself was able to bring the metal which does not form phosphate close to the property of the conventional "plating." Therefore, the phosphate chemical film to form had high energy delivered and received electrochemically, and was able to be stuck and fixed firmly at cathode (processed material).

[0174] In this invention, it continues by connection of an external power and the oxidation reduction (dissolution-deposit) system of reaction of the metal ion between electrodes (anode plate-cathode) is formed. Therefore, metals, such as nickel, are returned  $\rightarrow$  deposited by all coat morphosis, and it becomes possible for you to make it distributed. Moreover, it also becomes possible to include only a specific metal and it also becomes possible not to include a certain metal of it. That is, it became controllable [ a cathode processing coat formation reaction ].

[0175] the [feature of electrolysis phosphate chemical-conversion coat] this invention -- setting -- especially -- it should observe -- a deposit of the metal accompanied by change of a charge is becoming possible through between the whole term of coat formation This is the same phenomenon as "electroplating." [0176] That is, an electrolysis phosphate coat can be called "phosphate content compound electroplating film." That is, the metal (example : nickel) with which the atomic number ratio of concentration does not form phosphate was able to form the included coat on the maximum front face of a phosphate chemical film rather than one fourth of Lynn (P) which is the element which forms phosphate. (Refer to the EDX coat analysis result of refer to [ of Table 10 and an example 1 ] the EDX coat analysis result, Table 16, an example 4, and an example 5) Such a coat is a coat unrealizable in the conventional processing which used the crystallization operation of phosphate and formed the coat in which it does not electrolyze.

[0177] (Atomic number ratio-of-concentration nickel/P=1/4 correspond to nickel/Zn<sub>3</sub> 2 (PO<sub>4</sub>) being one half of abundance ratios.)

In addition, it is not carrying out cathode electrolysis processing of the metal accompanied by change of a charge, and it is possible to completely lose a deposit of the metal accompanied by change of a charge as well as processing in which it does not electrolyze. (Refer to Table 12 and the EDX coat analysis result of an example 2) Further, another feature of the electrolysis phosphate chemical-conversion coat of this invention is forming a coat without the peak of a phosphate crystal, when the X diffraction of the coat is carried out. (Table 16, drawing 16 , example 3 reference of drawing 17 ) Since the coat formation of this is electrolysis processing, a deposit of the metal (an example, nickel) accompanied by change of a charge is because it becomes possible through between the whole term of coat formation. That is, I subordinate the deposit of a phosphate crystal to a deposit of the metal (an example, nickel) accompanied by change of a charge, and think that it is the result of distributing a phosphate crystal minutely in a metal component. Although it is the coat which the coat of an example 3 contains Lynn (P) and Zn, and contained phosphate, a phosphate crystal distributes with nickel metal and serves as a coat. It is shown in the EPMA elemental-analysis photograph (Table 17, drawing 20 -29) of the direction of a coat cross section. This coat can be called "phosphate content compound electroplating film."

[0178] As mentioned above, this invention developed the electrolysis phosphate chemical conversion suitable for the principle of electrochemical reaction.

[0179] That is, it were able to offer the phosphate chemical-conversion method which can also form

the coat which consists of the coat which is mainly concerned with the conventional phosphate crystal to phosphate, and a metal in a phosphate chemical film.

[0180] Furthermore, the compound coat obtained in this invention was able to be used as the object containing the metallic material which is not phosphate.

[0181] Therefore, this new phosphate chemical conversion can obtain a compound coat applicable to many metallic materials similarly, if electroplating is applied regardless of a metaled kind.

[0182]

[The mode of implementation of invention] [composition of electrolysis phosphate chemical conversion] electrolysis phosphate chemical conversion -- \*\* equipment -- it consists of \*\* processing bath composition \*\* processing bath electrochemical condition \*\* electrolysis methods

[0183] First, the equipment used for this electrolysis phosphate chemical-conversion method is explained using drawing 3.

[0184] Drawing 3 is the composition at the time of cathode electrolysis processing.

[0185] 1 here the phosphate chemical-conversion bath of this invention and 2 A processed material, and 3 and 4 are working electrodes. 3 The working electrode which consists of a metallic material which forms a complex in phosphoric-acid ion and a phosphate chemical-conversion bath in the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, and 4 the metallic material 4 whose potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal is more than the anode electrolysis decomposition-reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83 V (it displays with hydrogen normal electrode potential) -- a village -- it is a working electrode

[0186] Moreover, the power supply to which 5 impresses voltage between a processed material 2 and working electrodes 3 and 4, and 6 are the filtration and the circulating pump for taking out a part of phosphate chemical-conversion bath 1, and making stability thermodynamically the energy state as a liquid of the phosphate chemical-conversion bath 1 from the inside of the bathtub which has the phosphate chemical-conversion bath 1, and 7 is a filter from which the solid content which deposited during the phosphate chemical-conversion bath 1 in membrane formation reaction process is removed.

[0187] The supply chemical which consists of concentration with the pause electrolysis positive electrode which 8 becomes from an insoluble material to the phosphate chemical-conversion bath 1 used when the aforementioned processed material does not touch the aforementioned phosphate chemical-conversion bath and 9, and 10 are the chemical make-up pumps for making this supply chemical throw in during a processing bath. [ higher than the concentration of the component of the phosphate chemical-conversion bath 1 ]

[0188] 11 is a control computer which controls an input, applied voltage, etc. of a supply chemical based on the information from the sensor 12 which measures PH, ORP, etc. of a processing bath.

[0189] In drawing 3, this invention is explained below.

[0190] In this invention, through DC power supply, a processed material (processed material) is connected to cathode, and the electrode (a working electrode is called henceforth) constituted from an insoluble conductive material by the metal or bath which forms a phosphate coat is connected to an anode plate. In addition, at the time of anode plate electrolysis processing, a processed material is connected to an anode plate and a conductive material insoluble to a bath is connected to cathode.

[0191] In anode plate electrolysis processing, the number of working electrodes (counter electrode) is one.

[0192] Although a working electrode also has one kind of case, as for the case of cathode electrolysis processing, it may use two or more kinds (material) as an electrode. Moreover, as for the DC power supply used for electrolysis, installing for every working electrode is desirable. It is for preventing the phenomenon said that much current flows to the electrode arranged in the place where current tended to flow, and current does not flow to the electrode which is not so occurring, when of the same kind [ two or more ] make electrode connection from one DC power supply.

[0193] The electrode for pause electrolysis is installed in a processing tub. The electrode for pause electrolysis (anode plate) uses an insoluble conductive material for a bath. The role of this electrode is

Fig. 3

filter

preventing the dissolution of a working electrode, when a processed material (processed material) is not processed (at the time of an electrolysis pause). At the time of an electrolysis pause, this insoluble conductive material is used as an anode plate, and it connects with DC power supply by using a working electrode as cathode. And fine electrolysis which is the grade which a working electrode does not dissolve is carried out. This electrolysis is called pause electrolysis. By this pause electrolysis, it prevents that a working electrode dissolves in a bath at the time of an electrolysis pause, and decomposition of a processing bath is prevented.

*Filter* [0194] Since it filters and circulates through a processing bath, a circulating pump is used. Moreover, a filter is used in order to remove the generated sludge. When electrolysis processing is ended and the current to a processed material is stopped, the phenomenon in which the charge accumulated at the processed material is emitted to a processing bath occurs. One portion of a coat is emitted to a bath in that case. When they are accumulated, a sludge will generate. When those phenomena continue, a sludge will continue and will be generated. Filtration and circulation of a processing bath suppress those phenomena.

[0195] A sensor electrode tub installs PH electrode, an ORT electrode, EC (electrical conductivity) electrode, a thermometer electrode, etc. In a processing tub, since an electrolytic current flows, these electrodes cannot be installed. Therefore, it installs separately.

[0196] A supply chemical tank and a make-up pump are installed in order to supply a chemical. In addition, as for a chemical, it is desirable to supply the portion (tub) after dissociating with a cell in filtration / circulation path of a processing bath. It is because it reacts before chemical component ion will dissolve in a bath, if the cell is always fine-electrolyzed for this also during the pause, it is very activity electrochemically, it is concentration size from a processing bath at the activity tub and an activity chemical is supplied, and it becomes easy to form a sludge.

[0197] The computer for control is installed in order to perform electrolysis processing (reaction) appropriately.

[0198] The degree of dissociation of a phosphoric acid is described here. PH of the electrolysis phosphate chemical-conversion bath of this invention is the phosphate chemical-conversion bath of 0.5-5. The key factor from which the phosphate chemical-conversion bath changes is that the phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) which is the component of a processing bath (phosphate chemical-conversion bath) dissociates. That is, it is a phosphoric acid's ( $H_3PO_4$ ) decomposing and enlarging the acid dissociation exponent (pKa) of a phosphoric acid. An acid dissociation exponent (pKa) is the opposite numeric value of the inverse number which is a dissociation constant, and shows that the degree of dissociation of an acid is so low that the value is large. That is, it is shown that the strength as an acid is low.

[0199] For the degree of dissociation of an orthophosphoric acid ( $H_3PO_4$ ), although it is  $pKa=2.15$ ,  $H_3PO_4$  is  $H^+$ . The degree of dissociation of  $H_2PO_4^-$  which is in the dissociated state is  $pKa=7.2$ . This thing shows as an acid that  $H_2PO_4^-$  is weaker than  $H_3PO_4$ .

\* [0200] The state is electrolysis although a processing bath contains phosphoric-acid ion. It changes with  $H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$  (reduction), finally becomes phosphate ( $Zn_2Fe(PO_4)_3$  grade), and becomes a coat.

[0201] Therefore, it always dissociates and  $H_3PO_4$  of a processing bath is  $H_2PO_4^-$ . - It is under influence are uninfluential. The state of the phosphoric acid of a processing bath is  $H_3PO_4$  subject, or is an  $H_2PO_4^-$ -subject, or, therefore, this thing shows that the acid activity of a processing bath differs greatly.

[0202] And in carrying out the subject of  $H_3PO_4$ , the acid activity of a processing bath becomes large relatively, and  $H_3PO_4$  is the direction (direction which a phosphoric acid dissociates) which consumes an acid ( $H^+$ ) in a processing bath, and it stabilizes it. That is, although the solution which contains  $H_3PO_4$  in a subject consumes an acid ( $H^+$ ), the object will dissolve Fe electrode immersed in the processing bath, and will consume an acid ( $H^+$ ). Such an operation is a processing bath's decomposing and generating a sludge.

[0203] Since it is such, the ratio of the metal ion dissolved during a processing bath becomes small as the ratio which the processing bath which carries out the subject of  $H_3PO_4$  will contain many acids

(H<sup>+</sup>), and contains an acid (H<sup>+</sup>) is large. Consequently, the ratio of "the metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion / phosphoric-acid ion which serves as phosphate and goes into a coat, and the phosphoric acid" under processing bath becomes small relatively.

[0204] On the other hand, a metal ion will be included instead of many acids (H<sup>+</sup>) being included when a processing bath is an H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-subject, and the ratio of the metal ion dissolved during a processing bath becomes large. Consequently, the ratio of "the metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion / phosphoric-acid ion which serves as phosphate and goes into a coat, and the phosphoric acid" under processing bath becomes large relatively.

[0205] Such a thing shows the possible thing by the degree of dissociation of the phosphoric acid of a processing bath controlling the ratio of "the metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion / phosphoric-acid ion which serves as phosphate and goes into a coat, and a phosphoric acid." That is, the stability of the processing bath in electrolysis processing is possible by controlling the ratio of "the metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion / phosphoric-acid ion which serves as phosphate and goes into a coat, and a phosphoric acid."

[0206] Its attention is paid to the metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion which serves as phosphate and goes into a coat for those metal ions forming phosphoric-acid ion (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) and a complex in a solution, and phosphoric-acid ion (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) stabilizing them by it. Therefore, even if it dissolves the metal ion (nickel, Cu, etc.) used as phosphate, it does not become complex-ization of phosphoric-acid ion (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), and does not contribute to stabilization of a processing bath.

[0207] In addition, the ratio of "the metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion / phosphoric-acid ion which serves as phosphate and goes into a coat, and a phosphoric acid" is a concentration (g/l.) ratio of ion, and can be displayed.

[0208] When a flow by mass production is assumed in consideration of utilization, stabilization of a processing bath is very important.

[0209] In the case of the electrolysis phosphate chemical-conversion bath containing phosphoric-acid ion, a nitrate ion, the metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion that serves as phosphate and goes into a coat, and the metal ion (nickel, Cu, etc.) used as phosphate, it is appropriate for metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion concentration (g/l) " / [ / (concentration of phosphoric-acid ion and a phosphoric acid (g/l)) ] ratio that it is in the range 1 / more than ten (=0.1) Desirably, it is the range of 1 / 4 (=0.25)-3.

[0210] When the above-mentioned ratio is 0.1 or less, as for a processing bath, the ratio of an orthophosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) becomes large, and the stability of a processing bath becomes small. (Although examples 1 are Zn ion =0.4 g/l and phosphoric-acid ion =7.6 g/l, as compared with Fe electrode surface-area =380cm<sup>2</sup> / individual, amount =of electrolysis 51A / eight pieces, and other examples, it is the amount size of electrolysis of Fe.) Therefore, it is presumed that metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion concentration (g/l.) " / [ / which becomes phosphate and goes into a coat / (concentration of phosphoric-acid ion and a phosphoric acid (g/l)) ] the above-mentioned ratio becomes 0.1 or more. The upper limit of the above-mentioned ratio is decided again with "the solubility in the processing bath of the metal (Zn, Mn, etc.) component ion which serves as phosphate and goes into a coat", and "a practical

[0211] In this invention, the metal ion which serves as the above-mentioned phosphate and goes into a coat dissolves a nitrate, and is taken as a solution (processing bath). A nitric acid Zn and a nitric acid Mn are compounds with large solubility. It is possible to add about 1-10 g/l of phosphoric acids in a nitric-acid Zn solution or a nitric-acid Zn+ nitric-acid nickel solution, and to carry out electrolysis processing to it. In such a case, the big factor which can make a processing bath muddy and checks coat formation is the solubility of a solution. Although it is a premise in an electrolysis phosphate chemical conversion that Zn, nickel, etc. are dissolving, when it dissolves as zinc nitrate, it is possible to carry out the 100 g/l dissolution of the zinc. Therefore, if it limits with solubility, the upper limit of "metal (Zn, Fe, Mn, etc.) component ion concentration (g/l)/(concentration of phosphoric-acid ion and a phosphoric acid (g/l)) which becomes phosphate and goes into a coat" will become ten to about 100. [0212] The element which determines another upper limit is "a practical view." It is required that it should generally make chemical concentration low. If it judges from the view, I will think that about four are appropriate to the

upper limit of "metal (Zn, Fe, etc.) component ion concentration (g/l)/(concentration of phosphoric-acid ion and a phosphoric acid (g/l)) which becomes phosphate and goes into a coat." (However, in a solution, since it cannot exist as the 1st Fe ion ( $\text{Fe}^{2+}$ ) but turns into the 2nd Fe ion ( $\text{Fe}^{3+}$ ), its cohesiveness is strong, and Fe ion is the stage supplied to the processing bath, and since having generated a sludge was admitted, it cannot be used for supply liquid.)

A [processing bath composition] electrolysis phosphate chemical-conversion bath is fundamentally classified into the following components. [0213] That is, as an anion, it has \*\* nitrate-ion (it is not what oxo acid (oxygen acid) ion [ containing nitrogen ], however nitrate ion might have nitric-acid nickel, nitric acid Zn, etc. dissolved, and was supplied from nitric acid ( $\text{HNO}_3$ )) \*\* phosphoric-acid ion.

Moreover, there is a metal ion which is more than  $-0.83\text{V}$  (hydrogen normal electrode potential) whose a deposit reversible electrode potential is the anode electrolysis potential of water as the metal ion in which the charge of metal ions, such as a metal ion which is a metal ion crystallized as phosphate and forms a complex in phosphoric-acid ion and a phosphate chemical-conversion bath into coats, such as \*\* zinc, manganese, calcium, and iron, as a cation, \*\* and nickel, and copper, changes and (reduction) deposits (coat-izing), and a metal which is

[0214] The feature of this processing bath composition classification is having classified the processing bath component into four according to the role (function) in a coat formation reaction. There is such no view (recognition) into the conventional phosphate chemical conversion.

[0215] In addition, components other than the above can also be added if needed. For example, the example of the chloride ion at the time of being aimed at the fluorine ion at the time of being aimed at aluminum material and copper material etc. is given.

[0216] The metal ion in which the charge of a metal ion changes and (reduction) deposits in processing in which it does not electrolyze (coat-izing) was only nickel in the case of processing steel. And it is only depositing in an iron interface and nickel cannot exist in the maximum front face of a coat. This shows that it corresponds to being performed only by the deposit accompanied by change of the charge of nickel corresponding to the dissolution of iron. Except the interface of steel, since there is no dissolution of iron, nickel does not deposit. This thing shows the feature of the conventional processing [ in which it does not electrolyze ] coat. That is, the coat obtained from processing in which it does not electrolyze turns into a coat of a phosphate subject.

[0217] However, the metal ion in which the charge of metal ions, such as nickel, changes and (reduction) deposits in this embodiment (coat-izing) can extend the range in the environment which can be returned in an electrolytic solution using an external power. Theoretically, in electrolysis processing, the metal ion which is a dissolution-deposit reversible electrode potential (cathode deposit reaction potential) more than the anode electrolysis reaction potential ( $-0.83\text{V}$ ) of the water in a cathode surface can deposit. The metal applicable to it has copper, nickel, iron, zinc, tin, lead, chromium, etc.

[0218] Moreover, for a processing bath to contain in a minute amount the metal ion in which the charge of a metal ion changes and (reduction) deposits (coat-izing) (0.1 or less g/l), or not to contain at all may be desired. This is the case where the adhesion to the material of a coat is reduced. As for the coat used for the cold forging processing lubricating treatment of steel, it is desirable to form as a coat the uniform phosphoric-acid zinc crystal to which a material and adhesion are falling. It is because lubricity will fall if adhesion is good. The bath in which charges, such as nickel, do not contain the metal ion which changes and (reduction) deposits is required for such coat formation.

[0219] In addition, you should make it the matter which does not participate in coat formation not included as much as possible about composition of a processing bath. Therefore, in the cation (metal ion), you should restrict mixing of the sodium ion used for a degreaser. And Na ion, K ion, Cl ion, a sulfate ion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), etc. should not be included in the chemical supplied to a phosphate chemical conversion.

[0220] Unnecessary ion, such as Na ion, has the fewer possible desirable one. Using for washing of a last process the water which carried out softening processing as actual correspondence should avoid. And the concentration of unnecessary ion, such as Na ion of a processing bath, is considered that it is desirable preferably to make 100 ppm or less into a standard 400 ppm or less.

[0221] Next, the desirable composition in each item is specified as follows.

[0222] Nitrate-ion concentration the concentration of 6 g/l - 140 g/l, phosphoric-acid ion, and a phosphoric acid The concentration of the phosphoric-acid ion which consists of at least one sort of 0.5 g/l - 60 g/l, for example, zinc, manganese, iron, and calcium, and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath The ion which is dissolving during the phosphate chemical-conversion bath which consists of at least one sort of 1 g/l - 70 g/l and nickel, copper, iron, zinc, and chromium is returned. As for the concentration of the metal ion whose potential which deposits as a metal is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83V (it displays with hydrogen normal electrode potential), it is desirable that it is 0 g/l - 40 g/l.

[0223] As an item which carries out a [processing bath electrochemical condition] processing bath electrochemical condition convention, there are PH, ORP (oxidation reduction potential), EC (electrical conductivity), and temperature. It depended for the promotion energy of electrochemical reaction on the chemical energy which a chemical-conversion bath has in processing in which it does not electrolyze. Therefore, there is the need of specifying strictly, about the electrochemical conditions which specify the situation of electrochemical reaction. However, it depends for the promotion energy of electrochemical reaction on an external power in electrolysis processing. That is, the grade which electrochemical conditions contribute to promotion of a reaction is small as compared with processing in which it does not electrolyze. Therefore, it is not necessary to specify the electrochemical conditions of a processing bath strictly.

[0224] This is the electrolysis processing "electroplating"-etc.-put in practical use, and corresponds to omitting positive management of electrochemical conditions.

[0225] The desirable range of each item is shown below.

[0226] First, as a desirable range of PH, the range of 0.5-5 is good. The thing with the large width of face of PH is because it corresponds to composition of a processing bath. The processing bath of this embodiment carries out the principle [ it being the electrolyte processing bath which does not contain the matter which does not participate in coat formation ]. Therefore, a processing bath can be existed also in a four or more-PH field, without generating a sludge.

[0227] ORP (oxidation reduction potential) of a processing bath reflects composition of a processing bath. The reaction formula which carries out electrolysis phosphate chemical-conversion reaction participation is shown in Table 3. The cathode decomposition reaction (1.23V) of water has the highest reaction potential in it. Moreover, similarly it is the anode electrolysis reaction (-0.83V) of water which shows the lowest reaction potential. Therefore, as for ORP of the processing bath of this invention, between -0.83V to 1.23V is theoretically desirable.

[0228] Furthermore, the range of 0-1V (hydrogen normal electrode potential) is desirable.

[0229] Composition of EC (electrical conductivity) processing bath is reflected. Moreover, the measuring method of conductivity is not standardized strictly. In general measurement, the range of 4-60mS is desirable.

[0230] If it becomes as coat formation is carried out, the degree of processing bath temperature has the desirable range of 10-90 degrees C. That is because energy can be supplied also in a low-temperature field since a processing bath does not contain the ion which does not participate in coat formation and an external power is used for a stable thing and reaction promotion to heat.

[0231] Practical temperature changes with composition of a processing bath.

[0232] Practical control of a [electrolysis method (control of cathode electrolysis phosphate chemical-conversion reaction)] cathode electrolysis processing reaction is performed combining an operation (anode plate) electrode material, processing bath composition and the electrolysis method, and three components of conditions corresponding to the property of the coat to form.

[0233] Hereafter, each inner important point is explained.

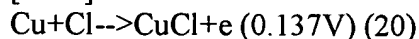
[0234] In an operation (anode plate) electrode material, the metallic material in which an anode plate electrode material forms a coat is chosen. For example, iron, zinc, nickel, copper, etc. are common. In addition to these metals, it is also possible to use the manganese content alloy, calcium content alloy, and Magnesium alloy material which form a phosphate compound. Moreover, there is possibility of

ORP

using the metallic material which has normal electrode potentials beyond -0.83V, such as tin and lead. Even if those metals combine two or more material as an anode plate even when they are independent and, they can be used.

[0235] It mentioned above about processing bath composition (an anion, cation). However, in this embodiment, although a processing bath does not include any anions other than a nitrate ion and phosphoric-acid ion in principle, it may be able to contain other ion depending on the kind of processed material. For example, when forming a phosphate chemical conversion in copper material, it can also take that Cl ion is included into consideration. Although this is the operation at the time of anodizing, Cl ion carries out the following anode reaction to copper material.

[0236]



Since it is included in a coat, if it adds appropriately, as Cl ion, remain CuCl and it will not increase to a processing bath.

[0237] Moreover, when carrying out coat processing at aluminum material, fluorine ion can also be included a little from the intention which promotes the lytic reaction of aluminum material. In this case, although fluorine ion does not serve as a coat component, in order to promote the lytic reaction of aluminum material, it is effective. Therefore, little addition of the grade to which fluorine ion supplies a part for carrying out from a processing bath is permitted.

[0238] The electrolysis method and conditions are what voltage and current to impress between selected working electrodes (anode plate) and processed materials (cathode). The electrolysis method and conditions change with the kind of selected working electrode, and kinds of coat to form. Generally two kinds, "the metal (zinc, iron) crystallized as phosphate" and "the metal (nickel, copper) which a metal ion is returned and deposits", are used for a working electrode.

[0239] In order to secure adhesion with a metal, after performing electrolysis which used "the metal (nickel, copper) which a metal ion is returned and deposits" for the working electrode first, it is desirable to carry out by carrying out electrolysis which, subsequently to a working electrode, used "the metal (zinc, iron) crystallized as phosphate" independently, or using two kinds of electrolysis together.

[0240] In order not to secure adhesion with a metal, it is desirable to perform only electrolysis which used "the metal (zinc, iron) crystallized as phosphate" for the working electrode.

[0241] For an electrolytic voltage, 1-50V, and an electrolytic current are 0.01 - 10 A/dm<sup>2</sup>. It is the usual range. Moreover, especially electrolysis time is not specified.

[0242] Various kinds of coats can be formed with devising cathode electrolysis processing. For example, it is using the bath containing many zinc and using a zinc electrode, and it is possible to form the coat containing many zinc. Such a coat is applied to a cold forging processing ground.

[0243] Moreover, the bath containing many nickel can be used, nickel electrode can be used and electrolyzed first, and, subsequently the coat containing many nickel can be formed in a ferrous-material front face by performing each electrolysis using nickel electrode and an iron electrode. The coat containing many nickel is excellent in adhesion with an iron base (ground), and suitable for the paint ground.

[0244] In order to clarify the feature of a [difference with the conventional electrolysis processing] book embodiment, difference with the conventional electrolysis phosphate chemical-conversion method is shown in Table 5.

[0245] A fundamental difference is composition of a processing bath. It differs greatly to the processing bath of this embodiment being "a bath which does not contain the impurity which was suitable in order to make the component in a solution react at an electrolysis reaction" in that the conventional electrolysis processing bath is "a bath containing the impurity which has succeeded the contents of a radio solution processing bath."

[0246]

[Table 5]

## 電解処理反応の違い（従来技術と今回の発明）

	従 来	本実施態様
処理浴組成	①りん酸イオン、硝酸イオン ②皮膜形成金属イオン ③皮膜に関与しない陽イオン (Na <sup>+</sup> 、等) ④促進剤(亜硝酸イオン、解離度の小さいイオン)	①りん酸イオン、硝酸イオン ②皮膜形成金属イオン
処理浴の電気化学的条件	PH = 2 ~ 4 ORP=460~860mV 温度=20~40℃	PH =0.5 ~5 ORP=200~1000mV 温度=10~90℃
電解条件	電圧=0~10V 電流=0.01~4A/dm <sup>2</sup>	電圧=0~50V 電流=0.01~10A/dm <sup>2</sup>

[0247] The coat which can be obtained is explained in [consideration of an electrolysis phosphate chemical film], next this example.

[0248] As mentioned above, the method of the former [ reaction / coat formation / of this embodiment ] differs from the contents of electrochemical reaction. As the classification (Table 4) of a cathode electrolysis processing reaction showed the contents of the electrochemical reaction of this embodiment, an "inter-electrode electrolysis reaction" is a subject.

[0249] However, the conventional technology including a special playback common No. 822481 [ five to ] official report does not assume such an "inter-electrode electrolysis reaction." The special playback common No. 822481 [ five to ] official report has the intention of the electrolysis processing for reinforcing the electrochemical reaction in the conventional non-electrolyzed phosphate chemical conversion.

[0250] As for a processing [ in which it does not electrolyze ] bath, "the electrolysis reaction between the processed material (solid-state) in the same surface of metal and a processing bath (liquid) of an electrolysis reaction" is a subject. It will become Table 6 if the difference (contents) between this invention and processing in which it does not electrolyze is summarized.

[0251]

[Table 6]



電解反応の相違

		無電解処理	電解処理（本発明）
反応 内 要	電解反応方式	同一表面での被処理物(固体)と 溶液との間の電気化学反応	処理浴内での電極間の電気 化学反応が主体
	溶媒(水)の電気 分解反応	無し	有り
皮 膜 へ の 影 響	リン酸塩結晶の 生成機構	促進剤 ( $\text{NO}_2^-$ ) の還元反応(カ ソード反応)に対応し、 リン酸塩が析出(酸化、アノ ード反応)	電極間の電気化学反応によ り析出
	電荷の変化を伴 う金属の析出	原則的に無し 但し、鉄に皮膜形成の場合、 鉄の溶解(アノード反応)に伴い 溶解したニッケルの還元、析出 (カソード反応)が鉄素地界面に て、僅かに認められる。	・有り 電極間の電気化学反応によ り全皮膜形成期間を通じて 析出可能。 ・無しも可能

[0252] The feature of the coat of this invention is that inter-electrode electrochemical reaction calls it the coat of a subject. That is, it is the coat which acquires bigger electrochemistry energy than the coat obtained from processing in which it does not electrolyze, and is formed.

[0253]

[Example] The process of an example and the example of comparison is shown in Table 7.

[0254] The alkaline-degreasing material of predetermined concentration and temperature is used for a degreasing process, and it is immersed for 4 to 5 minutes. A pickling process is immersed in the solution of hydrochloric acid 10% for 5 to 10 minutes. A surface control is immersed to PL-ZTby Nihon Parkerizing Co., Ltd. 0.2%. A rinsing process is performed until chemicals, such as degreasing material, are certainly removed from a processed material. Electropainting is setting paint thickness after baking to 20-25 micrometers using the power top U-56 by Nippon Paint Co., Ltd.

[0255]

[Table 7]

実施例、比較例の工程  
(○印は行なった工程、－印は行っていない工程)

工程	脱脂→	水洗→	酸洗→	水洗→	表面調整→	リン酸塩化成処理→	水洗→	化成処理以降の工程
実施例 1	○	○	－	－	－	○	○	純水水洗→電着塗装→純水水洗→焼付(190℃、25分)
比較例 1	○	○	－	－	○	○	○	
実施例 2	○	○	－	－	○	○	○	5%ステアリン酸ソーダ溶液浸漬(85℃、5分)→冷鍛7°以上
比較例 2	○	○	○	○	○	○	○	
実施例 3	○	○	－	－	－	○	○	純水水洗→電着塗装→純水水洗→焼付(190℃、25分)
比較例 3	○	○	－	－	－	○	○	
実施例 4	○	○	－	－	－	○	○	純水水洗→電着塗装→純水水洗→焼付(190℃、25分)
実施例 5	○	○	－	－	－	○	○	

[0256] Composition of the phosphate chemical-conversion bath of an example and the example of comparison and electrochemical conditions are shown in Table 8.

[0257]

[Table 8]

リン酸塩化成処理の組成、電気化学的条件

	処理浴の組成 (g/l)					処理浴の 化学分析値		処理浴の 電気化学的条件			
	リン酸イオン	硝酸イオン	ニッケルイオン	亜鉛イオン	ナトリウムイオン	全酸度 (Pt)	促進剤濃度 (Pt)	PH	ORP (mV) Ag/AgCl 電極電位	EC (mS)	温度 (℃)
実施例 1	7.6	12	5.5	0.4	0	20	0	0.5	270	15.3	27.6
比較例 1	7	20	0.5	3	6.4	12	5	3.05	520	—	28
実施例 2	21.2	20.2	0.25	17.1	0	44	0	2.17	399	21	32.4
比較例 2	日本パナカ(株) パルボント3500浴 無電解処理浴 (80℃) 15分浸漬					50	2.5	—	—	—	80
実施例 3	4.8	17.1	6	0.8	0	28	0	1.2	275	20.9	30.4
比較例 3	7	19	4.5	2.5	0.6	21	0	2.77	356	24.5	36.4
実施例 4	2.8	10.1	3.8	0.4	0	18	0	2.09	338	9.1	28.7
実施例 5	2.9	11	3.9	0.4	0	18	0	2.18	318	8.7	27.7

[0258] The electrolysis processing conditions of an example and the example of comparison are shown

in Table 9. The example 2 of comparison is removed, it filters and circulates through a phosphate chemical-conversion bath, a processing bath decomposes, and it is made for a sludge to generate and not to become muddy. The example 2 of comparison is the coat of the thick-film type used for a cold forging lubricating treatment. processing in which it does not electrolyze -- a thick film -- \*\* -- in order to carry out, it is necessary to heat a bath and the bath is maintained by 80 degrees C

[0259]

[Table 9]

実施例、比較例の電解処理条件

	処理数 (ヶ/ロット)	処理槽 の容量 (L)	電解条件			
			陽極処理	陰極処理		
				Ni 電極	Fe 電極	Zn 電極
実施例 1	8	200	9.6V×28A× 4秒立上げ、6秒保持 (電極面積= 380cm <sup>2</sup> /ヶ)	—	17.7V×51A×4秒 立上げ、105秒保持 (電極面積= 380cm <sup>2</sup> /ヶ)	—
比較例 1	—	25	電解無し (無電解処理: 3分)			
実施例 2	5	25	2.9V×0.01A×30秒 立上げ (電極面積=20cm <sup>2</sup> /ヶ)	—	2.9V×0.01A ×2分立上げ 11分休止 (電極面積= 20cm <sup>2</sup> /ヶ)	5.5V×2.5A ×3分立上げ、 10分保持 (電極面積= 20cm <sup>2</sup> /ヶ)
比較例 2	—	1000	電解無し (無電解処理: 15分)			
実施例 3	8	200	20V×20A×4秒立上げ、 6秒保持 (電極面積=75cm <sup>2</sup> /ヶ)	—	17.7V×51A× 4秒立上げ、 105秒保持 (電極面積= 75cm <sup>2</sup> /ヶ)	—
比較例 3	1	25	2.5V×1.2A×10秒立上 げ、2秒休み (電極面積= 100cm <sup>2</sup> /ヶ)	—	3V×1.3A× 10秒立ち上げ、 10秒保持×8回 (電極面積= 100cm <sup>2</sup> /ヶ)	—
上記の陽極処理→陰極処理を3回繰り返す						
実施例 4	8	200	18V×19A×1秒立上げ、 6秒保持	①(18V×31A×(1 秒休止→2秒立上 げ)×13回 ②9V×8A×15秒 立上げ58秒保持 (電極面積= 90cm <sup>2</sup> /ヶ)	①42秒休止 ②11V×8A×20秒 立上げ、50秒 保持 (電極面積= 40cm <sup>2</sup> /ヶ)	—
実施例 5	8	200	18V×19A×1秒立上げ、 6秒保持	①(18V×30A×(1 秒休止→2秒立上 げ)×13回 ②7V×0.4A×15 秒立上げ58秒保持 (電極面積= 90cm <sup>2</sup> /ヶ)	①2秒休止 ②15V×16A×20 秒立上げ、50秒 保持 (電極面積= 40cm <sup>2</sup> /ヶ)	—

[0260] As example 1 processed material, the air-conditioner parts for automobiles of drawing (a clutch, stator housing) were used. By paint evaluation examination, stator housing of drawing 4 welds housing (press-working-of-sheet-metal parts) used as the board (press punching parts) used as the flat-surface section, and the periphery section, and is joined. Housing used as the periphery section transforms a plate into the structure which is irregular in press working of sheet metal. So, the housing periphery section is the field which deformed greatly by press working of sheet metal. The amount of lubricating

oil adheres strongly at the same time the front face which deformed greatly deforms greatly at the time of press working of sheet metal. At the time of surface treatment, the phenomenon of the amount of lubricating oil fixing on a front face arises from that in having deformed greatly and that case.

Therefore, the portion comes to have the inclination (it blocks) which resists the chemical action of a surface of metal, and, for the reason, becomes in the direction to which the performance of surface treatment falls. Paint corrosion resistance falls in the example of drawing 4.

[0261] The processed material carried out the phosphate chemical conversion on condition that the process of Table 7 and Table 8, and table 9\*\*. In addition, the ORP indicated value of Table 8 is the potential (mV) displayed on the basis of the Ag/AgCl electrode. It will be converted into hydrogen normal electrode potential if +210mV is made the value displayed on the basis of the Ag/AgCl electrode.

[0262] The processed material performed electropainting at the process after the chemical conversion of Table 7. The processed material which performed electropainting performed the paint corrosion resistance evaluation examination. The paint corrosion resistance evaluation examination gave the blemish to the paint film, and carried out being question immersed at 240:00 at 55 degrees C and 5% sodium chloride solution until it reached the flat-surface section and the periphery section of a processed material with the knife at the base. The processed material which carried out question immersing progress at 240:00 was rinsed, was left for about 2 hours or more, and after drying, the adhesive tape was stuck on the paint film side damaged with the knife, and it removed it strongly. By tape exfoliation, the width of face of the paint film which separated is measured, and it considers as evaluation of paint corrosion resistance. The one of corrosion resistance where exfoliation width of face is smaller is good. A paint corrosion resistance evaluation result is shown in Table 10 as compared with the example 1 of comparison.

[0263] The same thing as an example 1 is used for example of comparison 1 processed material. If a process removes having added the surface-control process and performing a phosphate chemical conversion by no electrolyzing, it is the same as an example 1. A phosphate chemical conversion is the method shown in Table 8 and Table 9, and was carried out by processing in which it does not electrolyze. Evaluation of paint corrosion resistance was also carried out by the same method as an example 1. A paint corrosion resistance evaluation result is shown in Table 10 as compared with an example 1.

[0264] A [paint corrosion resistance evaluation result] paint corrosion resistance evaluation result is shown in Table 10. In comparison of an example 1 and the example 1 of comparison, the corrosion resistance of the direction of an example is good clearly. Moreover, in the flat-surface section and the periphery section, although the flat-surface section is better, in the case of an example 1, most differences are not seen. However, in the example 1 of comparison, the corrosion resistance big difference has arisen in the flat-surface section and the periphery section. As stated previously, by processing in which it does not electrolyze, the influence to which the chemical-conversion reaction of a surface of metal fell has come out of this by press working of sheet metal. Since an example 1 is electrolysis processing, it can use big electrochemistry energy for an electrolysis reaction. For the reason, press working of sheet metal is uninfluential, and in order to form a phosphate chemical film, it has good corrosion resistance.

[0265]

[Table 10]

## 塗装耐食性評価結果（最大剥離幅）

	塩水浸漬試験後剥離幅 (mm)	
	平面部	外周部
実施例 1（電解処理）	0	1 以下
比較例 1（無電解処理）	5	全面剥離

[0266] The difference of a coat by [analysis of formed phosphate chemical-conversion coat] electrolysis processing and processing in which it does not electrolyze is checked.

[0267] The phosphate chemical film of an example 1 and the example 1 of comparison is analyzed by the energy dispersive X-ray analyzer (EDX) and the glow discharge analysis apparatus (GDS). Analysis was divided into the flat-surface section and the periphery section, and was performed. The result is shown in Table 11.

[0268]

[Table 11]

皮膜の分析結果（チャート）一覧表

	皮膜の解析 (EDX)		皮膜の解析 (GDS)	
	平面部	外周部	平面部	外周部
実施例-1	図 5	図 6	図 9	図 10
比較例-1	図 7	図 8	図 11	図 12

[0269] First, the result of EDX is analyzed. EDX gives the information about the composition element of a coat. Coat analysis is performed on the same conditions from drawing 5 to drawing 8.

[0270] An example 1 ( drawing 5 and drawing 6 ) and the example 1 ( drawing 7 and drawing 8 ) of comparison compare the chart of EDX in the same portion of a processed material. The flat-surface section is compared. Although the peak of drawing 5 (electrolysis processing) of nickel is higher than a zincky peak, the zincky peak of drawing 7 (processing in which it does not electrolyze) is higher than nickel. And this inclination is seen also by comparison ( drawing 6 and drawing 8 ) of the periphery section.

[0271] The atomic number concentration analysis result of a coat obtained from the EDX analysis result performed on the same conditions from drawing 5 to drawing 8 is shown in Table 12. Although the atomic number concentration obtained from the EDX analysis result contains carbon (C) and gold (Au), since carbon and gold are not coat components, they are excepted, and are considered.

[0272] (Carbon is mixed from washing a coat by the organic solvent before analysis, and in case gold fixes a test piece to instrument for analysis, it is used.) The ratio of a coat composition element computes the atomic number ratio of concentration of each element to Lynn (P) surely included as a phosphate coat, and performs it.

[0273] Consideration of a coat is performed by the two items following by the atomic number ratio of concentration of a metallic element.

[0274] \*\* The ratio of the metal (Fe) used as (Metal nickel) / base, and the phosphate used as the ratio \*\* phosphate of Lynn (P) of (Metal nickel) / phosphate used as phosphate [0275]

[Table 12]

## エネルギー分散型X線分析装置 (EDX) 皮膜分析結果

元素の種類		原子数濃度 (%)							Pに対する原子数濃度比					原子数濃度比		
		C	O	P	Fe	Ni	Zn	Au	P	O	Fe	Ni	Zn	Ni / Zn	Ni / Fe	Zn / Fe
実施例 1	平面部	69.4	15.3	2.9	3.3	6.1	1.9	1.2	1	5.3	1.2	2.1	0.64	3.28	1.81	0.56
	外周部	65.8	16.7	3.2	5.3	6.1	1.8	1.4	1	5.3	1.7	1.9	0.56	3.39	1.15	0.34
比較例 1	平面部	61.6	17.9	3.8	10.4	0.04	4.7	1.5	1	4.7	2.7	0.01	1.24	0.008	0.004	0.46
	外周部	72.4	.9	1.6	13.3	0.2	3.2	1.3	1	5.5	8.2	0.12	1.38	0.09	0.15	0.17
実施例 2		76.6	11.7	3.1	0.96	—	5.5	2.1	1	3.8	0.3	—	1.78	0	—	5.68
比較例 2		70.1	16.5	3.8	5.2	—	3.3	1.1	1	4.4	1.4	—	0.88	0	—	0.63

[0276] \*\* Although an example 1 has much 2.1, 1.9, and nickel as for the flat-surface section and the periphery section when the atomic number ratio of concentration of ratio nickel/P of Lynn (P) of (Metal nickel) / phosphate used as phosphate is looked at, the flat-surface section 0.01, the periphery section 0.12, and P of the example 1 of comparison have increased extremely. It is shown that the coat which created this thing by electrolysis processing contains many metals (nickel) used as phosphate. On the other hand, in processing in which it does not electrolyze, although the coat of a phosphate subject is formed, the result of the example -1 of comparison proves the fact. It is shown that as for these results the coat containing many metals (nickel) used as phosphate is suitable for paint surface treatment, and raises corrosion resistance.

[0277] In addition, in the flat-surface section, Lynn of the example 1 of comparison is more than the periphery section. The reason has coat formation difficult for the periphery section, and it corresponds to its Lynn which is the principal component of a coat having decreased, since a phosphate chemical film is not formed certainly.

[0278] \*\* While the ratio Fe of the metal (Fe) used as (Metal nickel) / base, and the phosphate used as phosphate is a base, it is an element which constitutes a coat from a phosphate crystal. When the ratio of nickel/Fe shows the ratio of nickel to Fe in a coat when the coat forms certainly, and the coat does not form certainly, it shows the ratio of nickel to a base front face.

[0279] Although the flat-surface section and the periphery section of nickel/Fe of an example 1 are one or more, the flat-surface section and the periphery section of nickel/Fe of the example 1 of comparison are one or less. It is shown also for these results that the content of nickel has influenced paint corrosion resistance.

[0280] Glow discharge of the GDS is carried out to a coat, it analyzes the element which comes out from a coat by that cause, and acquires information, such as a composition element of a coat, and intensity of a coat. Therefore, GDS tells that the strength [ \*\* coat ] of combination is the distribution situation of the element in \*\* coat. "The distribution situation of the element in a coat" can be directly read in a GDS chart. Moreover, "the strength of a coat" can be compared in time until it reaches an iron base, when analyzing on the same conditions. Namely, a coat is so strong that time to reach an iron base is long.

[0281] In addition, GDS analysis is changing applied voltage according to the kind of element. Therefore, the analysis result of each coat does not give information about "the abundance ratio between the elements in a coat." However, analysis of drawing 9 - drawing 12 is performed on the same

conditions. Therefore, the states of being of the element in a coat can be compared between each sample (coat). [0282] An example ( drawing 9 and drawing 10 ) and the example of comparison ( drawing 11 and drawing 12 ) also compare GDS in the same portion of a processed material.

[0283] First, the distribution situation of the element in \*\* coat is compared.

[0284] The flat-surface section is seeing the chart of drawing 9 (electrolysis processing) and drawing 11 (processing it not electrolyzing), and can analyze how to be contained [ nickel / to a coat ]. Drawing 9 (electrolysis processing) shows that nickel is distributed over the whole towards penetrating a coat. On the other hand, drawing 11 (processing in which it does not electrolyze) shows that nickel is hardly contained. Moreover, it has suggested that the iron atom shows in the coat that it is increasing gently, the iron electrode (anode plate) used for electrolysis processing dissolves, and drawing 9 (electrolysis processing) serves as a coat. Since iron differs from the behavior of phosphorus (P), it is presumed like nickel to be the phenomenon which may be included in the coat as an iron atom (metal). In addition, the same of this phenomenon is said of the periphery section.

[0285] Then, the strength [ \*\* coat ] of combination is considered. A coat is penetrated by GDS, and the strength [ a coat ] of combination compares time (A) until it reaches an iron base, and is obtained. The result is shown in Table 13.

[0286]

[Table 13]

GDS分析での皮膜深さ（皮膜の強さ）

	A：鉄素地に達するまでのGDS分析時間（秒）	
	平面部	外周部
実施例－1	100（図9）	95（図10）
比較例－1	25（図11）	30（図12）

[0287] Although the chemical-conversion time of a processed material of this evaluation is almost the same, it is shown that an example 1 has an example of comparison 3 times the intensity of one.

[0288] The above-mentioned result has proved that a phosphate chemical film including a deposit of the metal (nickel) accompanied by change of the charge by electrolysis processing which is the feature of this invention is effective in the paint corrosion resistance which is the function.

[0289] Moreover, as the processing bath of an example 1 is shown in Table 8, nitrate-ion concentration is about 1 of example of comparison 1 processing bath/2. This is a possible thing for the first time by performing electrolysis processing by the bath which sodium ion does not contain. Since nitric-acid concentration is made low, this invention is the technology which considered environment.

[0290] The parts used for the starter for automobiles of drawing 13 (starter) as example 2 processed material were used. This part (the diameter of 23mm, pipe configuration with a length of 80mm) forms a slot [ being spiral (spline configuration) ] in it in cold forging press working of sheet metal in order to engage a gear to the pipe-like configuration inside. The quality of the material is the alloy which contained chromium about 1%. A phosphate chemical conversion is performed as a cold forging press lubricous ground. Therefore, the purpose of a phosphate chemical film is reducing the load at the time of cold forging processing. Therefore, evaluation of a coat is also carried out by the load at the time of cold forging processing.

[0291] The processed material carried out the electrolysis phosphate chemical conversion on condition that the process of Table 7 and Table 8, and Table 9. At the process after the chemical conversion of Table 6, a processed material makes sodium stearate react to a phosphate chemical film, and forms a metallic-soap film (zinc stearate). Then, cold forging press working of sheet metal is performed.

[0292] The same thing as an example 2 is used for example of comparison 2 processed material. If a process removes having performed pickling and having removed the surface-control process and that phosphate chemical conversions differ, it is the same as an example 2. A phosphate chemical conversion is the method shown in Table 8 and Table 9, and was carried out by processing (80 degrees C) in which

it does not electrolyze. The example 2 of comparison is the processing processing method of the mass-production facility under present flow.

[0293] Evaluation of a [evaluation etc. cold forging of cold forging press-working-of-sheet-metal load] press-working-of-sheet-metal load and the analysis of a coat are summarized in Table 14.

[0294] "The cold forging press and processing load" of Table 14 are a load which a press machine receives at the time of cold forging press working of sheet metal. The low way has [ a cold forging press-working-of-sheet-metal load value ] a good lubricous performance. Moreover, analysis of a coat weight is performed by the following methods. "The amount of" \*\*\*\* is under 100-degree C water about a processed material for 10 minutes, and it measures the weight before and behind it, and breaks the obtained weight by the surface area of a processed material. A processed material is immersed in 75-degree C isopropyl alcohol (IPA) by "the amount of" metallic soap for 20 minutes, and it measures the weight before and behind it, and breaks the obtained weight by the surface area of a processed material. A processed material is immersed in 50-70-degree C 5% chromic acid (CrO3) by "the amount of" phosphate coat for 20 minutes, and it measures the weight before and behind it, and breaks the obtained weight by the surface area of a processed material.

[0295] Moreover, the atomic number concentration (%) analysis result of EDX is shown in Table 14.

[0296]

[Table 14]

冷鍛プレス加工荷重の評価、及び皮膜の解析

	性能の評価 (冷鍛プレス加工荷重)	皮膜の解析 (EDXチャート)	皮膜の層別と重量分析 (g/m <sup>2</sup> )		
			湯溶分	金属石鹸分	リン酸塩皮膜
実施例 2	87Kg/cm <sup>2</sup> (平均値)	図 1 4	10.2	11.8	14.4
比較例 2	82Kg/cm <sup>2</sup> (平均値)	図 1 5	2.4	1.8	6.7

[0297] By evaluation of a cold forging press-working-of-sheet-metal load, the example 2 shows that the example 2 of comparison is excelled. The reason can be clarified from "the result of the stratification of a coat, and gravimetric analysis" of Table 14. From the "result of the stratification of a coat, and gravimetric analysis" of Table 14, the coat of an example 2 contains a part for an about 5 times as many metallic soap as the coat of the example 2 of comparison. The amount of metallic soap contributes to cold forging press-working-of-sheet-metal lubrication greatly. Therefore, if there are many the components, it is distinct that a cold forging press-working-of-sheet-metal load falls.

[0298] Since the amount of metallic soap is a zinc stearate, it needs to include many zinc in a coat. The zinc in a coat can be known from the analysis result of EDX. If the chart of drawing 14 and drawing 15 is compared, while the direction of the example 2 ( drawing 14 ) which is an electrolysis processing coat contains iron few, it can check that many zinc is included. Moreover, it is as a result of [ of EDX of Table 12 ] atomic number concentration (%) analysis, is compared quantitatively and checked. It is the chemical structure of a phosphate chemical film Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> If it carries out, the atomic number ratio of concentration (Zn/P) of Zn to P will be set to 1.5. When the atomic number ratio of concentration of Zn/P is computed in Table 12, an example 2 is set to 1.76 and is Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Although superfluous Zn will be included, the example 2 of comparison is 0.88, and it is Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. It is few rather than it corresponds.

[0299] These things show that the composition of a coat is changeable by electrolysis processing. Namely, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Superfluous Zn has suggested that it is a coat as a zinc metal with change of a charge to chemical structure. This is having become possible for the first time by electrolysis processing of this invention. And it contributes to the fall of a cold forging press-working-of-sheet-metal load greatly.

[0300] Moreover, it is shown that the analysis result of Table 12 is a coat which does not contain at all



nickel which is the metal with which the coat of an example 2 does not serve as phosphate. An electrolysis phosphate chemical conversion cannot include the metal which does not serve as phosphate in this way, either.

[0301] An example 3, example of comparison 3 example 3, and the example 3 of comparison check the difference in the coat formed by electrolysis processing.

[0302] A phosphate chemical conversion and electropainting are performed at the process of Table 7 using the air-conditioner parts for automobiles which used the example 3 and the example 3 of comparison in the example 1 and the example 1 of comparison as a processed material. The electrolysis phosphate chemical conversion was performed on condition that Table 8 and Table 9. The main difference between an example 3 and the example 3 of comparison is a difference in a phosphate chemical-conversion bath. Although the bath of an example 3 does not contain Na ion, the bath of the example 3 of comparison contains Na ion. Evaluation of paint corrosion resistance of an example 3 and the example 3 of comparison was performed by the same method as an example 1 and the example 1 of comparison. The result is shown in Table 15.

[0303]

[Table 15]

塗装耐食性の評価結果（最大剥離幅）

	処理浴の違い	塩水浸漬試験後剥離幅 (mm)	
		平面部	外周部
実施例 3	Naイオン無し	0	5
比較例 3	Naイオン有り	1	10

[0304] In the result of Table 15, the direction of an example 3 shows that paint corrosion resistance is better than the example 3 of comparison.

[0305] It is thought that the difference originates in the difference of the phosphate chemical film to form. The result of the X diffraction view of the phosphate chemical film of an example 3 and the example 3 of comparison is shown in Table 16.

[0306]

[Table 16]

皮膜のX線回折結果

	平面部	外周部
実施例-3	リン酸塩結晶のピーク無し (図 1 6 参照)	リン酸塩結晶のピーク無し N 1 のピーク有り (小さい) (図 1 7 参照)
比較例-3	リン酸塩結晶のピーク有り (図 1 8 参照)	リン酸塩結晶のピーク有り (図 1 9 参照)

[0307] The differences about the phosphate chemical film of an example 3 and the example 3 of comparison are the existence of a phosphate crystal peak, and the peak existence of \*\*nickel.

[0308] The result of Table 16 does not show that the coat of an example 3 does not include a phosphate crystal.

[0309] It is shown that a phosphate crystal is very detailed. And it is shown that composite-ization with nickel metal and a phosphate crystal is progressing as a result.

[0310] Table 17 summarizes that the coat of an example 3 showed that composite-ization with nickel metal and a phosphate crystal was progressing.

[0311]

[Table 17]

皮膜断面方向のEPMA (Electro Probe Micro Analysis) 元素分析写真

	SEM写真 (4000倍)	元素分析写真			
		リン (P)	亜鉛 (Zn)	ニッケル (Ni)	鉄 (Fe)
平面部	図20	図21	図22	図23	図24
外周部	図25	図26	図27	図28	図29

[0312] The analysis photograph ( drawing 21 - drawing 24 , drawing 26 - drawing 29 ) of each element showed the distribution situation of each element of the coat cross section in the SEM photograph expanded by drawing 20 and 4000 times drawing 25 . The result of this photograph shows that each element is uniformly distributed in a coat. And although, as for this photograph, the coat contains phosphate, it is shown in the form which is in sight that the crystal has turned minutely (result of Table 16).

[0313] Moreover, although it is indirect, it corresponds also to the GDS analysis result (Table 12 and drawing 9 , drawing 10 ) shown in the example 1.

[0314] And in the result of Table 15, the coat which it detailed-turned [ coat ] into nickel and made it distribute the phosphate crystal obtained from the bath which does not contain Na of an example 3 shows the effective thing by paint corrosion resistance.

[0315] All the X diffraction views shown in the special playback common No. 822481 [ five to ] official report which is the conventional technology of \*\*\*\* and an electrolysis phosphate chemical conversion show the peak of phosphate.

[0316] An example 4, example 5 example 4, and an example 5 are examples which formed nickel in the bottom of phosphate certainly for paint grounds, lessened the amount of electrolysis of Fe, and lessened the decomposition inclination of a processing bath as much as possible. Therefore, by cathode electrolysis processing, in the 1st phase, only nickel is electrolyzed and, subsequently nickel and Fe are electrolyzed simultaneously. The amount of electrolysis of Fe is lessened with  $1/3 - 1/8$  of an example 3 in that case.

[0317] A phosphate chemical conversion and electropainting perform an example 4 and an example 5 at the process of Table 6 as a processed material using the air-conditioner parts for automobiles used in the example 3. The electrolysis phosphate chemical conversion was performed on condition that Table 8 and Table 9.

[0318] Evaluation of paint corrosion resistance of an example 4 and an example 5 was performed by the same method as an example 1. The result is shown in Table 18.

[0319]

[Table 18]

塗装耐食性の評価結果 (最大剥離幅)

	塩水浸漬試験後剥離幅 (mm)	
	平面部	外周部
実施例 4	0	2
実施例 5	2	4

[0320] It is good if an example 4 and an example 5 are compared with the example 3 of comparison. As the place of an example 1 described the periphery section, in processing in which it does not electrolyze,

coat formation is a difficult place. If an example 4 and an example 5 carry out electrolysis processing of this invention, coat formation is possible for them also in respect of being such, and they show that corrosion resistance is securable.

[0321] Subsequently, the EDX analysis result of the phosphate chemical film obtained in the example 4 and the example 5 is shown.

[0322]

[Table 19]

エネルギー分散型X線分析装置 (EDX) 皮膜分析結果

元素の 種類		原子数濃度 (%)				Pに対する原子数濃度比				原子数濃度比		
		P	Fe	Ni	Zn	P	Fe	Ni	Zn	Ni / Zn	Ni / Fe	Zn / Fe
実 施 例 4	平面部	19.	62.8	9.6	8.61	1	8.81	0.51	0.45	1.13	0.15	0.13
	外周部	9.7	77.7	7.3	5.3	1	8.01	0.75	0.55	1.36	0.09	0.07
実 施 例 5	平面部	19.9	51.9	15.4	12.9	1	2.61	0.77	0.64	1.20	0.30	0.24
	外周部	26.8	40	25.1	8.6	1	1.49	0.94	0.82	2.94	0.63	0.21

[0323] The inclination of the percentage of an element for the result of Table 19 not to be a base (Fe) as compared with Table 12 is not changing. Although both nickel and P are elements contained only in a coat, the rate (nickel/P) of an abundance ratio is 0.5 or more, and, as for nickel, the result of Table 12 and Table 18 shows in the coat that it exists mostly rather than one fourth of P. And the coat (refer to Table 12) obtained by the processing which a nickel/P ratio is much less than 0.25 in which it does not electrolyze shows that it differs greatly.

[0324] The example of an example 4 and an example 5 shows the example which carries out cathode electrolysis processing using two electrodes, Fe and nickel. And it is shown that the method is effective.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

## [Claim(s)]

[Claim 1] Phosphoric-acid ion and a phosphoric acid. It is conductivity to the phosphate chemical-conversion bath which contains at least the metal ion whose potential which a nitrate ion, phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath, and the ion that is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath are returned, and deposits as a metal is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83V (it displays with hydrogen normal electrode potential). It is the electrolysis phosphate chemical-conversion method equipped with the above. the aforementioned phosphate chemical-conversion bath The solid which has 0-400 ppm of metal ions other than the component of the aforementioned coat, and affects a coat formation reaction is not contained substantially. the aforementioned processed material The metallic material which forms a complex in phosphoric-acid ion and a phosphate chemical-conversion bath in the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, The ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and potential which deposits as a metal is characterized by what is done for electrolysis processing between the metallic materials which are more than the anode electrolysis decomposition-reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83V (it displays with hydrogen normal electrode potential).

[Claim 2] The aforementioned phosphate chemical-conversion bath is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 characterized by including 0-100 ppm of metal ions other than the component of the coat which contains the aforementioned phosphate at least.

[Claim 3] The aforementioned nitrate-ion concentration the aforementioned phosphate chemical-conversion bath 6g/l. - 140 g/l, The concentration of the metal ion in which the concentration of the aforementioned phosphoric-acid ion and a phosphoric acid forms a complex in 0.5 g/l-60g/l., phosphoric-acid ion, and a phosphate chemical-conversion bath 0.5 g/l - 70 g/l, The potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 that concentration of the metal ion which is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83V (it displays with hydrogen normal electrode potential) is characterized by the bird clapper from 0 g/l - 40 g/l.

[Claim 4] The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 3 characterized by not having the acid which has the degree of dissociation of the acid which becomes the aforementioned phosphate chemical-conversion bath from the degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion size.

[Claim 5] In the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, the acid which has the degree of dissociation of the becoming acid is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 4 characterized by the bird clapper from a nitric acid size from the degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion.

[Claim 6] The aforementioned phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath are the electrolysis phosphate chemical-conversion method

according to claim 1 characterized by the bird clapper from at least one sort of zinc, iron, manganese, and calcium.

[Claim 7] The metal ion whose potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than  $-0.83\text{ V}$  (it displays with hydrogen normal electrode potential) is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 characterized by being at least one sort of nickel and copper.

[Claim 8] Phosphoric-acid ion and a phosphoric acid. Nitrate ion. To the phosphate chemical-conversion bath which contains at least phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath, it is conductivity. It is the electrolysis phosphate chemical-conversion method equipped with the above, and the aforementioned phosphate chemical-conversion bath does not contain substantially the solid which has 0-400 ppm of metal ions other than the component of the aforementioned coat, and affects a coat formation reaction, but the aforementioned processed material is characterized by what is done for electrolysis processing between the metallic materials which form a complex in phosphoric-acid ion and a phosphate chemical-conversion bath in the aforementioned phosphate chemical-conversion bath.

[Claim 9] The aforementioned phosphate chemical-conversion bath is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 8 characterized by including 0-100 ppm of metal ions other than the component of the coat which contains the aforementioned phosphate at least.

[Claim 10] the concentration of the metal ion in which, as for the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, the concentration of 6 g/l - 140 g/l, the aforementioned phosphoric-acid ion, and a phosphoric acid forms [ the aforementioned nitrate-ion concentration ] a complex in 0.5 g/l - 60 g/l, phosphoric-acid ion, and a phosphate chemical-conversion bath -- 0.5g/l- the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 8 characterized more by the bird clapper 70 g/l

[Claim 11] The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 8 characterized by not having the acid which has the degree of dissociation of the acid which becomes the aforementioned phosphate chemical-conversion bath from the degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion size.

[Claim 12] In the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, the acid which has the degree of dissociation of the becoming acid is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 11 characterized by the bird clapper from a nitric acid size from the degree of dissociation of the acid of the aforementioned phosphoric-acid ion.

[Claim 13] The aforementioned phosphoric-acid ion and the metal ion which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath are the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 8 characterized by the bird clapper from at least one sort of zinc, iron, manganese, and calcium.

[Claim 14] The aforementioned phosphate chemical-conversion method is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 or 8 characterized by carrying out electrolysis processing by using the aforementioned processed material as an anode plate.

[Claim 15] The aforementioned phosphate chemical-conversion method is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 or 8 characterized by carrying out electrolysis processing by using the aforementioned processed material as cathode.

[Claim 16] The aforementioned phosphate chemical-conversion method is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 or 8 characterized by performing electrolysis processing by using a processed material as cathode after performing electrolysis processing by using the aforementioned processed material as an anode plate.

[Claim 17] Cathode electrolysis processing in which electrolysis processing is performed by using the aforementioned processed material of the aforementioned phosphate chemical-conversion method as cathode The same metallic material as the metal which the ion which is dissolving during the aforementioned phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits, and/ Or the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 or 8 characterized by consisting of at least

one side of the electrolysis processing which uses insoluble conductive material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath, and the electrolysis processing which uses as an anode plate the metallic material which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath.

[Claim 18] Cathode electrolysis processing in which electrolysis processing is performed by using the aforementioned processed material of the aforementioned phosphate chemical-conversion method as cathode The same metallic material as the metal which the ion which is dissolving during the aforementioned phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits, and/ Or after performing electrolysis processing which uses insoluble conductive material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 which makes it 1 cycle to perform electrolysis processing which uses as an anode plate the metallic material which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath, and is characterized by performing this cycle once [ at least ].

[Claim 19] Cathode electrolysis processing in which electrolysis processing is performed by using the aforementioned processed material of the aforementioned phosphate chemical-conversion method as cathode The same metallic material as the metal which the ion which is dissolving during the aforementioned phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits, and/ Or the cell which performs electrolysis processing which uses insoluble conductive material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath, The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 characterized by separating the cell which performs electrolysis processing which uses as an anode plate the metallic material which forms a complex in a phosphate chemical-conversion bath, and performing electrolysis processing.

[Claim 20] The same metallic material as the metal which the metal which is dissolving during the aforementioned phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits is the claim 17 characterized by being at least one sort of nickel and copper, or the electrolysis phosphate chemical-conversion method of 19 given in any 1 term.

[Claim 21] The metallic material which forms a complex in the aforementioned phosphate chemical-conversion bath is the claim 17 characterized by being at least one sort of zinc, iron, manganese, and calcium, or the electrolysis phosphate chemical-conversion method of 19 given in any 1 term.

[Claim 22] The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 or 8 which uses as cathode the metallic material which used the aforementioned processed material as an anode plate at the time of the electrolysis processing used as cathode when the aforementioned processed material did not touch the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, and is characterized by impressing the voltage not more than 5V between the aforementioned anode plate and cathode by using insoluble material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath.

[Claim 23] The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 or 8 which uses as cathode the metallic material which used the aforementioned processed material as an anode plate at the time of the electrolysis processing used as cathode when the aforementioned processed material did not touch the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, and is characterized by to impress the voltage of the grade which the aforementioned cathode does not dissolve substantially between the aforementioned anode plate and cathode by using insoluble material as an anode plate to a phosphate chemical-conversion bath.

[Claim 24] The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 1 or 8 characterized by returning in the aforementioned bathtub again after that while taking out a part of aforementioned phosphate chemical-conversion bath and making stability thermodynamically the energy state as a liquid of the aforementioned phosphate chemical-conversion bath from the inside of the bathtub which has the aforementioned phosphate chemical-conversion bath.

[Claim 25] The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 24 characterized by returning in the aforementioned bathtub again after removing the solid content which took out a part of aforementioned phosphate chemical-conversion bath, and deposited during the phosphate chemical-conversion bath in membrane formation reaction process from the inside of the bathtub which has the aforementioned phosphate chemical-conversion bath.

[Claim 26] The electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 24 characterized by throwing in the supply liquid containing the processing bath component of the concentration higher than the concentration in at least 1 component among the components which face supplying the component of the aforementioned phosphate chemical-conversion bath, take out a part of aforementioned phosphate chemical-conversion bath, and constitute the aforementioned phosphate chemical-conversion bath to this ejection \*\*\*\*.

[Claim 27] It is the electrolysis phosphate chemical film method which uses a processed material as cathode and carries out electrolysis processing. The potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal The metal which is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83V (it displays with hydrogen normal electrode potential) In a phosphate chemical-conversion bath from the state which dissolved to the phosphate chemical-conversion bath and became a cation with the reaction which is returned by electrolysis processing and deposits on the front face of the aforementioned processed material The electrolysis phosphate chemical-conversion method characterized by consisting of reactions for which phosphoric-acid ion and the complex-ized metal ion deposit as a phosphate crystal in a phosphate chemical-conversion bath corresponding to the dehydrogenation of phosphoric-acid ion.

[Claim 28] Phosphoric-acid ion and the complex-ized metal ion are the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 27 characterized by being at least one sort of Fe, Zn, Mn, calcium, and Mg.

[Claim 29] The metal whose potential which the ion which is dissolving during a phosphate chemical-conversion bath is returned, and deposits as a metal is more than the anode electrolysis reaction potential of the water which is a solvent, or more than -0.83V (hydrogen normal electrode potential) is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 27 characterized by being at least one sort of nickel, Cu, Fe, and Zn.

[Claim 30] For processing bath composition when performing electrolysis processing, the claims 1, 8, and 27 characterized by the ratio of the concentration (g/l.) of the concentration (g/l) / phosphoric-acid ion, and the phosphoric acid of phosphoric-acid ion and the complex-ized metal ion being 0.1 or more are the electrolysis phosphate chemical-conversion methods given in 1 term at least.

[Claim 31] The claims 1, 8, and 27 which are the electrolysis phosphate chemical film methods which carry out electrolysis processing, and are characterized by fluctuating the voltage impressed between the aforementioned metallic materials which form an anode plate and cathode by using the aforementioned processed material as cathode at the time of the aforementioned electrolysis processing start are the electrolysis phosphate chemical-conversion methods given in 1 term at least.

[Claim 32] Change of the applied voltage at the time of the aforementioned electrolysis processing start is the electrolysis phosphate chemical-conversion method according to claim 31 characterized by being a pulse-like.

[Claim 33] The compound coat to which the metal which does not form phosphate in a steel front face, the aforementioned metal which is the coat which consists of phosphate compounds and constitutes a coat, and a phosphate compound are characterized by distributing to the whole coat.

[Claim 34] The compound coat characterized by the metal which does not form phosphate in a steel front face, and the metal which is the coat which consists of phosphate compounds and does not form phosphate in the maximum front face of a coat at least existing.

[Claim 35] It is the compound coat which it is the metal which does not form phosphate in a steel front face, and the coat which consists of phosphate compounds, and the aforementioned coat is X-ray diffraction analysis, and is characterized by not showing any peaks other than the unescapable peak of phosphate.

[Claim 36] The compound coat to which the atomic number of the metal which does not form phosphate in a steel front face, and the metal which is the coat which consists of phosphate compounds and does not form phosphate is characterized by the thing of the atomic number of Lynn which constitutes a phosphate crystal which it has 0.25 or more.

[Claim 37] For the metal which does not form the aforementioned phosphate, 36 is [ the claim 33

characterized by being at least one sort of nickel, Cu, Fe, and Zn, or ] a compound coat given in 1 term at least.

[Claim 38] For the metal which forms a phosphate compound, 36 is [ the claim 33 characterized by being at least one sort of Fe, Zn, Mn, calcium, and Mg, or ] a compound coat given in 1 term at least.

[Claim 39] For the aforementioned steel, 36 is [ the claim 33 to which iron (Fe) is characterized by containing 95% of the weight or more when the whole steel is made into 100 % of the weight, or ] a compound coat given in 1 term at least.

[Claim 40] The aforementioned X-ray diffraction analysis is a compound coat according to claim 35 characterized by what is analyzed in ESCA or EDX.

---

[Translation done.]



**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 22, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2000-431633

DERWENT-WEEK: 200237

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrolytic phosphating process comprises using a phosphating bath comprising a phosphate ion, phosphoric acid, nitric acid, and metal ion

INVENTOR: MATSUDA, S; NISHIYA, S

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

DENSO CORP

NPDE

NIPPONDENSO CO LTD

NPDE

PRIORITY-DATA: 1998JP-0359254 (December 17, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
WO 200036191 A1	June 22, 2000	J	098	C25D011/36
BR 9907916 A	April 30, 2002		000	C25D011/36
<u>JP 2000234200 A</u>	August 29, 2000		046	C25D011/36
EP 1074640 A1	February 7, 2001	E	000	C25D011/36
CN 1293720 A	May 2, 2001		000	C25D011/36
KR 2001040816 A	May 15, 2001		000	C25D011/36

DESIGNATED-STATES: BR CA CN KR US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT  
SE AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
WO 200036191A1	December 17, 1999	1999WO-JP07124	
BR 9907916A	December 17, 1999	1999BR-0007916	
BR 9907916A	December 17, 1999	1999WO-JP07124	
BR 9907916A		WO 200036191	Based on
JP2000234200A	December 17, 1999	1999JP-0359490	
EP 1074640A1	December 17, 1999	1999EP-0959898	
EP 1074640A1	December 17, 1999	1999WO-JP07124	
EP 1074640A1		WO 200036191	Based on
CN 1293720A	December 17, 1999	1999CN-0804171	
KR2001040816A	August 9, 2000	2000KR-0708710	

INT-CL (IPC): C25 D 11/36

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200036191A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A phosphating process suitable for electrolytic treatment, which uses a phosphating bath comprising a phosphate ion and phosphoric acid, nitric acid, a metal ion capable of forming a complex with phosphate ion in the phosphating bath and a metal ion having an electric potential at which the metal ion dissolved in the phosphating bath is reduced and deposited as metal of a value same as or higher than that of the anode electrolysis reaction of water. The solvent used in the bath is water. The bath contains a metal ion other than a component of a coating to be formed in an amount of 0 to 400 ppm and is substantially free of solids affecting a coating film-forming reaction.

USE - Electrolytic phosphating process and composite coating formed on steel surface.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows the electrolytic treatment.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.3/29

TITLE-TERMS: ELECTROLYTIC PHOSPHATING PROCESS COMPRISE PHOSPHATING BATH COMPRISE PHOSPHATE ION PHOSPHORIC ACID NITRIC ACID METAL ION

DERWENT-CLASS: M11

CPI-CODES: M11-F;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1711U; 1724U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-131300

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Aug 29, 2000

PUB-NO: JP02000234200A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000234200 A

TITLE: ELECTROLYTIC PHOSPHATE CHEMICAL CONVERSION TREATMENT AND COMPOSITE COATING  
FILM FORMED ON SURFACE OF STEEL

PUBN-DATE: August 29, 2000

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUDA, SHIGEKI

NISHITANI, SHIN

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DENSO CORP

APPL-NO: JP11359490

APPL-DATE: December 17, 1999

INT-CL (IPC): C25 D 11/36

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To smoothly and efficiently perform film forming reaction on the surface of a material to be treated by incorporating metallic ion except the components of a coating film in a treating bath and electrolyzing with a metallic material having a potential equal to or above the anodically electrolytic reaction potential of a solvent in the deposition as the metal.

SOLUTION: The metallic ion except the components of the coating film is incorporated by 0-400 ppm in the phosphate chemical conversion treating bath containing phosphate ion, nitrate ion and the metallic ion forming a complex in the bath and a solid material giving the effect on the film forming components is controlled substantially not to be contained. The material to be treated, which has conductivity, is brought into contact with the chemical conversion treating liquid and is electrolytically treated to form the coating film containing phosphate and the metal forming no phosphate. The material to be treated is treated with the chemical conversion treating bath among phosphate ion, the metallic material forming the complex in the bath and the metallic material having the potential equal to or above the anodically electrolytic reaction potential of water of the solvent or

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO